

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2005 年 9 月 29 日 (29.09.2005)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2005/090468 A1

- (51) 国際特許分類⁷: C08L 25/12, 27/12, 33/20, 101/00, C09K 21/14
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2005/004830
- (22) 国際出願日: 2005 年 3 月 17 日 (17.03.2005)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2004-085477 2004 年 3 月 23 日 (23.03.2004) JP
特願2004-085479 2004 年 3 月 23 日 (23.03.2004) JP
特願2004-085480 2004 年 3 月 23 日 (23.03.2004) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): ソニー株式会社 (SONY CORPORATION) [JP/JP]; 〒1410001 東京都品川区北品川 6 丁目 7 番 3 5 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 稲垣 靖史 (IN-AGAKI, Yasuhito) [JP/JP]; 〒1410001 東京都品川区北品川 6 丁目 7 番 3 5 号 ソニー株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 小池 晃, 外(KOIKE, Akira et al.); 〒1000011 東京都千代田区内幸町一丁目 1 番 7 号 大和生命ビル 11 階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: FLAME RETARDANT, FLAME-RETARDED RESIN COMPOSITIONS, AND PROCESS FOR PRODUCTION OF THE FLAME RETARDANT

(54) 発明の名称: 難燃剤、難燃性樹脂組成物、難燃剤の製造方法

(57) Abstract: Flame-retarded resin compositions prepared by incorporating a resin to be flame-retarded with an acrylonitrile/styrene polymer having sulfonic acid groups and/or sulfonate salt groups which are introduced thereto by sulfonation with a sulfonating agent having a water content of less than 3 wt%.

(57) 要約: 本発明は、難燃性樹脂組成物であり、被難燃樹脂に、水分が 3 重量%未満のスルホン化剤でスルホン化処理することでスルホン酸基及び／又はスルホン酸塩基が導入されたアクリロニトリル-スチレン系ポリマーを含有させることにより、難燃化を図った。



WO 2005/090468 A1

明 細 書

難燃剤、難燃性樹脂組成物、難燃剤の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、樹脂組成物に対して難燃性を付与する難燃剤、この難燃剤を含有する難燃性樹脂組成物、及び難燃剤の製造方法に関する。

本出願は、日本国において2004年3月23日に出願された日本特許出願番号2004-085477、日本特許出願番号2004-085479及び日本特許出願番号2004-085480を基礎として優先権を主張するものであり、これらの出願は参照することにより、本出願に援用される。

背景技術

[0002] 近年、樹脂組成物に対して難燃性を付与する樹脂用難燃剤としては、例えば金属水酸化物系(水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム)難燃剤、珪素系(シリコーン、シリカ)難燃剤、ハロゲン(臭素)系難燃剤、リン系(燐酸エステル、赤燐等)難燃剤、等を挙げることができる。

そして、金属水酸化物系難燃剤は、樹脂中に添加量が多くなるため樹脂の機械的特性を損ねるといった不具合や、珪素系難燃剤は、適用可能な樹脂組成物が限られるといった不具合等がある。また、ハロゲン系難燃剤は、動物や母乳から検出されたり、燃焼時に臭素系ダイオキシン等が発生したりする等といった不具合が生じる虞があることから使用量が減少傾向にある。

そこで、これらの難燃剤の代替として現在注目されているのがリン系難燃剤である。しかしながら、このリン系難燃剤は、樹脂組成物を射出成形するときガスが発生させたり、樹脂組成物の耐熱性を低下させたりする等といった問題を有している。

また、例えば樹脂組成物としてポリカーボネート樹脂を用いた場合については、金属塩タイプの難燃剤であるポリスチレンスルホン酸塩型の樹脂用難燃剤が、特開2001-181342号公報、特開2001-181444号公報、特開2001-2941号公報において提案されている。

これら公報で提案される樹脂用難燃剤は、適用可能な樹脂組成物がポリカーボネ

ート樹脂に限定されることや、難燃効果が不十分であることや、樹脂組成物に略均一に分散されない、いわゆる相溶性に乏しい等といった問題があり、さらに難燃効果に優れる樹脂用難燃剤が望まれている。

特に、特開2001-2941号公報で提案されている樹脂用難燃剤は、水を吸着し易いアミド基やカルボキシル基等を有しており、含有された樹脂組成物を長時間保存すると変色して外観を損なわせたり、樹脂自体が脆くなる、いわゆる機械的強度が低下したりするといった問題が生じる虞がある。

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0003] 本発明は、樹脂組成物に対する相溶性に優れ、含有された樹脂組成物を長期保存しても外観不良や機械的強度の低下が起こることを抑制できる難燃剤、難燃性樹脂組成物、及び難燃剤の製造方法を提供するものである。

上述した問題を解決するために、発明者らは、鋭意検討を重ねた結果、所定量のアクリロニトリルをモノマー単位として有するスチレン系ポリマーに、所定量のスルホン酸基及び／又はスルホン酸塩基が導入されているものが樹脂用難燃剤として優れていることを見出し、本発明を完成させるに至った。

すなわち、本発明に係る難燃剤は、樹脂組成物に含有させることで当該樹脂組成物に難燃性を付与し、少なくともアクリロニトリルとスチレンとが含有されたアクリロニトリルスチレン系ポリマーを有し、このアクリロニトリルスチレン系ポリマーを水分が3重量%未満のスルホン化剤でスルホン化処理することにより、アクリロニトリルスチレン系ポリマーにスルホン酸基及び／又はスルホン酸塩基が導入されている。

また、本発明に係る難燃性樹脂組成物は、樹脂組成物に難燃剤が含有されることで難燃性が付与され、難燃剤が、少なくともアクリロニトリルとスチレンとを含有したアクリロニトリルスチレン系ポリマーを有し、このアクリロニトリルスチレン系ポリマーを水分が3重量%未満のスルホン化剤でスルホン化処理することにより、アクリロニトリルスチレン系ポリマーにスルホン酸基及び／又はスルホン酸塩基が導入されている。

さらに、本発明に係る難燃剤の製造方法は、樹脂組成物に含有させることで樹脂組成物に難燃性を付与する難燃剤の製造方法であって、少なくともアクリロニトリルと

スチレンとが含有されたアクリロニトリルスチレン系ポリマーを水分が3重量%未満のスルホン化剤でスルホン化処理することにより、アクリロニトリルスチレン系ポリマーにスルホン酸基及び／又はスルホン酸塩基を導入させることにより難燃剤を得る。

さらにまた、本発明に係る難燃剤の製造方法は、樹脂組成物に含有させることで樹脂組成物に難燃性を付与する難燃剤の製造方法であって、少なくともアクリロニトリルとスチレンとが含有する粉末状のアクリロニトリルスチレン系ポリマーをSO₃ガスと反応させてスルホン化処理することにより、粉末状のアクリロニトリルスチレン系ポリマーにスルホン酸基及び／又はスルホン酸塩基を導入させることを特徴としている。

本発明によれば、水分が3重量%未満のスルホン化剤でスルホン化処理することでスルホン酸基及び／又はスルホン酸塩基が導入されたアクリロニトリルスチレン系ポリマーを難燃剤として用いることで、難燃性を適切に付与することが可能な樹脂組成物の種類を多くでき、樹脂組成物に難燃剤を略均一に分散させることが可能になる。

また、本発明によれば、スルホン酸基及び／又はスルホン酸塩基が導入されたアクリロニトリルスチレン系ポリマーを難燃剤として樹脂組成物に含有させることで、長期保存したときに外観不良や機械的強度の低下が起こることのない優れた難燃性樹脂組成物を得ることができる。

また、本発明に係る難燃剤は、樹脂組成物に含有させることで当該樹脂組成物に難燃性を付与し、芳香族骨格を有するモノマー単位を1モル%～100モル%の範囲で含有し、かつ重量平均分子量が25000～10000000の範囲にされた芳香族ポリマーにスルホン酸基及び／又はスルホン酸塩基が導入され、スルホン酸基及び／又はスルホン酸塩基の硫黄成分が0.001重量%～20重量%の範囲にされている。

さらに、本発明に係る難燃性樹脂組成物は、樹脂組成物に難燃剤が含有されることで難燃性が付与され、難燃剤が、芳香族骨格を有するモノマー単位を1モル%～100モル%の範囲で含有し、かつ重量平均分子量が25000～10000000の範囲にされた芳香族ポリマーにスルホン酸基及び／又はスルホン酸塩基が導入され、スルホン酸基及び／又はスルホン酸塩基の硫黄成分が0.001重量%～20重量%の範囲にされている。

本発明によれば、スルホン酸基及び／又はスルホン酸塩基が所定量導入された所

定の分子量の芳香族ポリマーを難燃剤として用いることで、難燃性を適切に付与することが可能な樹脂組成物の種類を多くでき、樹脂組成物に難燃剤を略均一に分散させることが可能になる。

また、本発明によれば、スルホン酸基及び／又はスルホン酸塩基が導入された所定の分子量の芳香族ポリマーを難燃剤として樹脂組成物に含有させることで、長期保存したときに外観不良や機械的強度の低下が起こることのない優れた難燃性樹脂組成物を得ることができる。

さらにまた、本発明に係る難燃剤は、樹脂組成物に含有させることで当該樹脂組成物に難燃性を付与し、芳香族骨格を有するモノマー単位を1モル％～100モル％の範囲で含有する芳香族ポリマーを有し、この芳香族ポリマーにスルホン酸基及び／又はスルホン酸塩基が0.01モル％～14.9モル％の範囲で導入されている。

また、本発明に係る難燃性樹脂組成物は、樹脂組成物に難燃剤が含有されることで難燃性が付与され、難燃剤が、芳香族骨格を有するモノマー単位を1モル％～100モル％の範囲で含有する芳香族ポリマーを有し、この芳香族ポリマーにスルホン酸基及び／又はスルホン酸塩基が0.01モル％～14.9モル％の範囲で導入されている。

本発明によれば、スルホン酸基及び／又はスルホン酸塩基が所定量導入された芳香族ポリマーを難燃剤として用いることで、難燃性を適切に付与することが可能な樹脂組成物の種類を多くでき、樹脂組成物に難燃剤を略均一に分散させることが可能になる。

また、本発明によれば、水分が3重量％未満のスルホン化剤でスルホン化処理することでスルホン酸基及び／又はスルホン酸塩基が導入された芳香族ポリマーを難燃剤として樹脂組成物に含有させることで、長期保存したときに外観不良や機械的強度の低下が起こることのない優れた難燃性樹脂組成物を得ることができる。

本発明のさらに他の目的、本発明によって得られる利点は、以下において説明される実施の形態及び実施例から一層明らかにされるであろう。

発明を実施するための最良の形態

[0004] 以下、本発明を適用した難燃剤、難燃性樹脂組成物、難燃剤の製造方法について

詳細に説明する。

本発明を適用した難燃性樹脂組成物は、例えば家電製品や繊維等に用いられる樹脂材料であり、被難燃樹脂である樹脂組成物に難燃剤が含有されることで難燃性が付与されたものである。

難燃性樹脂組成物に含有される難燃剤は、少なくともアクリロニトリルとスチレンとを含有するポリマーに、所定量のスルホン酸基及び／又はスルホン酸塩基が導入されたものである。

具体的に、アクリロニトリルとスチレンとを含有するポリマー（以下、アクリロニトリルスチレン系ポリマーと記す。）としては、例えばアクリロニトリルスチレン共重合体(AS)、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン共重合体(ABS)、アクリロニトリル-塩素化ポリエチレン-スチレン樹脂(ACS)、アクリロニトリル-スチレン-アクリレート共重合体(ASA)、アクリロニトリル-エチレンプロピレンゴム-スチレン共重合体(AES)、アクリロニトリル-エチレン-プロピレン-ジエン-スチレン樹脂(AEPDMS)等を挙げることができる。これらのうち何れか一種若しくは複数種を混合して用いることができる。

そして、アクリロニトリルスチレン系ポリマーにおいては、含有されるアクリロニトリル単位が1モル%～90モル%の範囲であり、好ましくは10モル%～80モル%の範囲であり、さらに好ましくは20モル%～70モル%の範囲である。

アクリロニトリルスチレン系ポリマー中に含有されるアクリロニトリル単位が1モル%より少なくなると、難燃性樹脂組成物中に略均一に分散させることが困難になる、すなわち樹脂組成物に対する難燃剤の相溶性が悪くなり、優れた難燃性を得ることができなくなる。一方、アクリロニトリルスチレン系ポリマー中に含有されるアクリロニトリル単位が90モル%より多くなると、アクリロニトリルスチレン系ポリマーに対するスルホン酸基やスルホン酸塩基の導入率が低くなり、難燃性樹脂組成物に対して難燃性を付与する効果が低くなる。

また、アクリロニトリルスチレン系ポリマーにおいては、含有されるスチレン単位が1モル%～99モル%の範囲であり、好ましくは10モル%～90モル%の範囲であり、さらに好ましくは20モル%～80モル%の範囲である。

アクリロニトリルスチレン系ポリマー中に含有されるスチレン単位が該ポリマー中の

スチレン単位が1モル%より少なくなると、スルホン酸基やスルホン酸塩基の導入率が低くなり、良好な難燃性を得られなくなってしまう。一方、アクリロニトリルスチレン系ポリマー中に含有されるスチレン単位が99モル%より多くなると、樹脂組成物に対する難燃剤の相溶性が悪くなり、優れた難燃性を得ることが困難になる。

なお、アクリロニトリル単位とスチレン単位は、交互に共重合されていてもよいし、ブロック重合されているものであってもよいが、難燃性樹脂組成物に対して難燃性を適切に付与させるためには交互共重合されているものがより好ましい。

また、アクリロニトリルスチレン系ポリマーにおいては、その重量平均分子量が1000～10000000の範囲であり、好ましくは5000～1000000の範囲であり、さらに好ましくは20000～500000の範囲である。

アクリロニトリルスチレン系ポリマーにおいては、重量平均分子量が5000～10000000の範囲から外れる場合、被難燃樹脂に略均一に難燃剤を分散させることが困難、すなわち相溶性が低下し、難燃性樹脂組成物に対して適切に難燃性を付与することができなくなる。

そして、アクリロニトリルスチレン系ポリマーにおいては、スチレン単位はベンゼン環を保有していることから、後述するスルホン酸基及び／又はスルホン酸塩基を導入されるときに貢献し、一方、アクリロニトリル単位は樹脂組成物に対する相溶性を向上させるために貢献する。

また、アクリロニトリルスチレン系ポリマーには、例えば使用済みとなった回収材や工場内で排出された端材を用いることもできる。すなわち、難燃剤においては、原料となるアクリロニトリルスチレン系ポリマーがリサイクル性に優れており、低コスト化を図ることができる。

アクリロニトリルスチレン系ポリマーにスルホン酸基及び／又はスルホン酸塩基を導入する方法としては、例えばアクリロニトリルスチレン系ポリマーを所定のスルホン化剤でスルホン化処理する方法がある。

この場合にアクリロニトリルスチレン系ポリマーをスルホン化処理するのに用いるスルホン化剤としては、例えば含有する水分が3重量%未満のものが望ましい。具体的に、スルホン化剤としては、例えば無水硫酸、発煙硫酸、クロルスルホン酸、ポリアル

キルベンゼンスルホン酸類等を挙げることができ、これらのうち何れか一種若しくは複数種を混合して用いる。また、スルホン化剤としては、例えばアルキル燐酸エステルやジオキサン等のルイス塩基との錯体物も用いることができる。

スルホン化剤として水分が96重量%の濃硫酸等を用いた場合、アクリロニトリルスチレン系ポリマーをスルホン化させて難燃剤を製造する際に、ポリマー中のシアノ基が加水分解されて吸水効果の高いアミド基やカルボキシル基に転換され、これらアミド基やカルボキシル基を含有する難燃剤が生成される。このようなアミド基やカルボキシル基等を多量に含んだ難燃剤を用いると、難燃性樹脂組成物に対して高い難燃性を付与することはできるものの、時間経過とともに外部から水分を吸収して、難燃性樹脂組成物に変色して外観を損なわせたり、樹脂の機械的強度を劣化させたりするといった不具合の原因になる虞がある。具体的に、特開2001-2941号公報等で提案されているポリスチレンスルホン酸塩型の難燃剤はこの類である。

以上のことを考慮すると、アクリロニトリルスチレン系ポリマーにスルホン化処理を施す方法としては、例えばアクリロニトリルスチレン系ポリマーを有機溶剤(塩素系溶剤)に溶解した状態の溶液に、所定のスルホン化剤を所定量添加して反応させる方法がある。この他にも、例えば有機溶媒中に粉末状のアクリロニトリルスチレン系ポリマーを分散させた状態(非溶解状態)の分散溶液に、所定のスルホン化剤を所定量添加して反応させる方法がある。さらには、例えばアクリロニトリルスチレン系ポリマーをスルホン化剤に直接投入して反応させる方法や、粉末状のアクリロニトリルスチレン系ポリマーにスルホン化ガス、具体的には無水硫酸(SO_3)ガスを直接吹きかけて反応させる方法等もある。これらの方法の中でも、有機溶剤を使用しない粉末状のアクリロニトリルスチレン系ポリマーにスルホン化ガスを直接吹き付けて反応させる方法がより好ましい。

そして、アクリロニトリルスチレン系ポリマーには、例えばスルホン酸基($-\text{SO}_3\text{H}$)の状態、スルホン酸塩基の状態、アンモニアやアミン化合物で中和された状態で導入される。具体的に、スルホン酸塩基としては、例えばスルホン酸Na塩基、スルホン酸K塩基、スルホン酸Li塩基、スルホン酸Ca塩基、スルホン酸Mg塩基、スルホン酸Al塩基、スルホン酸Zn塩基、スルホン酸Sb塩基、スルホン酸Sn塩基等を挙げること

ができる。

そして、難燃剤においては、アクリロニトリルスチレン系ポリマーに、スルホン酸基よりスルホン酸塩基で導入された方が、難燃性樹脂組成物に対し、より高い難燃性を付与することができる。

また、難燃剤において、アクリロニトリルスチレン系ポリマーに導入されるスルホン酸基及び／又はスルホン酸塩基の導入量としては、難燃剤中に含有される硫黄(S)成分を目安にしている。具体的には、難燃剤中に硫黄成分が0.001重量％～16重量％の範囲で含有され、好ましくは0.01重量％～10重量％の範囲で含有され、さらに好ましくは0.1重量％～5重量％の範囲で含有されている。

難燃剤中に含有される硫黄成分が0.001重量％よりも少ないと、アクリロニトリルスチレンポリマーに導入されるスルホン酸基及び／又はスルホン酸塩基の導入量が少なすぎて、難燃性樹脂組成物に対して難燃性を付与することが困難になる。一方、難燃剤中に含有される硫黄成分が16重量％よりも多くなると、アクリロニトリルスチレンポリマーに導入されるスルホン酸基及び／又はスルホン酸塩基の導入量が多すぎて、樹脂組成物との相溶性が低下したり、時間経過とともに難燃性樹脂組成物の機械的強度が劣化したり、燃焼時にブルーミング時間が長くなったりする虞がある。

上述した難燃剤が含有されることで難燃性が付与される樹脂組成物、すなわち難燃性樹脂組成物の原料となる被難燃樹脂としては、例えばポリカーボネート(PC)、アクリロニトリルブタジエンスチレン共重合体(ABS)、ポリスチレン(PS)、アクリロニトリルスチレン共重合体(AS)、ポリ塩化ビニル(PVC)、ポリフェニレンオキシド(PP O)、ポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリブチレンテレフタレート(PBT)、ポリスルホン(PSF)、熱可塑性エラストマー(TPE)、ポリブタジエン(PB)、ポリイソプレン(PI)、ニトリルゴム(アクリロニトリルブタジエンラバー)、ナイロン、ポリ乳酸(PLA)等を挙げることができ、これらのうち何れか一種類以上を5重量％以上含有している樹脂組成物を用いる。すなわち、これらの被難燃樹脂は、一種類で用いてもよいし、複数種を混合した混合物(アロイ)として用いてよい。

上述した難燃剤が含有されることで特に効果的に難燃性が付与される被難燃樹脂としては、例えばPC、ABS、(HI)PS、AS、PPO、PBT、PET、PVC、PLA、ABS

/PCアロイ、PS/PCアロイ、AS/PCアロイ、HIPS/PCアロイ、PET/PCアロイ、PBT/PCアロイ、PVC/PCアロイ、PLA(ポリ乳酸)/PCアロイ、PPO/PCアロイ、PS/PP
Oアロイ、HIPS/PPOアロイ、ABS/PETアロイ、PET/PBTアロイ等が挙げられ、これらのうちの1種類以上を用いることができる。

そして、被難燃樹脂には、上述した難燃剤と同様、例えば使用済みとなった回収材や工場内で排出された端材を用いることもできる。すなわち、難燃性樹脂組成物においては、原料となる被難燃樹脂がリサイクル性に優れており、低コスト化を図ることができる。

以上のような構成の難燃性樹脂組成物においては、水分が3重量%未満のスルホン化剤でスルホン化処理することでスルホン酸基及び／又はスルホン酸塩基が導入されたアクリロニトリルスチレン系ポリマーを難燃剤として用いており、難燃性を適切に付与することが可能な被難燃樹脂の種類を多くできる。

また、この難燃性樹脂組成物においては、難燃剤となるアクリロニトリルスチレン系ポリマーのアクリロニトリル単位が、難燃剤を被難燃樹脂中に略均一に分散させるように作用することから、優れた難燃性を得ることができる。

さらに、この難燃性樹脂組成物においては、含有される難燃剤が水分量3重量%未満のスルホン化剤でスルホン化処理されることで得られたものであり、難燃剤中に吸水効果の高いアミド基やカルボキシル基が導入されることがないことから、長期保存中に水分を吸って変色して外観を損ねたり、機械的強度が低下したりするといった不具合を抑制できる。

さらにまた、難燃性樹脂組成物においては、難燃剤の含有量は0.0001重量%～30重量%の範囲であり、好ましくは0.001重量%～10重量%の範囲であり、さらに好ましくは0.01重量%～3重量%の範囲である。

難燃剤の含有量が0.0001重量%より少なくなると、難燃性樹脂組成物に対して難燃性を効果的に付与することが困難になる。一方、難燃剤の含有量が30重量%より多くなると、被難燃性樹脂組成物が逆に燃焼し易くなる。

すなわち、この難燃剤は、被難燃樹脂に少量加えることで難燃性が効果的に付与された難燃性樹脂組成物を得ることができるものである。

以上で説明した難燃性樹脂組成物においては、上述した難燃剤の他に、さらに難燃性を高める目的で、例えば従来公知の難燃剤等を添加させることもできる。

従来公知の難燃剤としては、例えば有機リン酸エステル系難燃剤、ハロゲン化リン酸エステル系難燃剤、無機リン系難燃剤、ハロゲン化ビスフェノール系難燃剤、ハロゲン化合物系難燃剤、アンチモン系難燃剤、窒素系難燃剤、ほう素系難燃剤、金属塩系難燃剤、無機系難燃剤、珪素系難燃剤等が挙げられ、これらのうちの何れか一種若しくは複数種を混合して用いることが可能である。

具体的に、有機リン酸エステル系難燃剤としては、例えばトリフェニルフォスフェート、メチルネオベンジルフォスフェート、ペンタエリスリトールジエチルジフォスフェート、メチルネオペンチルフォスフェート、フェニルネオペンチルフォスフェート、ペンタエリスリトールジフェニルジフォスフェート、ジシクロペンチルハイポジフォスフェート、ジネオペンチルハイポフォスファイト、フェニルピロカテコールフォスファイト、エチルピロカテコールフォスフェート、ジピロカテコールハイポジフォスフェート等が挙げられ、これらのうちの何れか一種若しくは複数種を混合して用いることが可能である。

ハロゲン化リン酸エステル系難燃剤としては、例えばトリス(β -クロロエチル)ホスフェート、トリス(ジクロロプロピル)ホスフェート、トリス(β -ブromoエチル)ホスフェート、トリス(ジブromoプロピル)ホスフェート、トリス(クロロプロピル)ホスフェート、トリス(ジブromoフェニル)ホスフェート、トリス(トリブromoフェニル)ホスフェート、トリス(トリブromoネオペンチル)ホスフェート、縮合型ポリホスフェート、縮合型ポリホフホネート等が挙げられ、これらのうちの何れか一種若しくは複数種を混合して用いることが可能である。

無機リン系難燃剤としては、例えば赤燐、無機系リン酸塩等が挙げられ、これらのうちの一種若しくは両方を混合して用いることが可能である。

ハロゲン化ビスフェノール系難燃剤としては、例えばテトラブromoビスフェノールA及びこのオリゴマー、ビス(ブromoエチルエーテル)テトラブromoビスフェノールA等が挙げられ、これらのうちの何れか一種若しくは複数種を混合して用いることが可能である。

ハロゲン化合物系難燃剤としては、デカブromoジフェニルエーテル、ヘキサブromo

ベンゼン、ヘキサブロモシクロドデカン、テトラブロモ無水フタル酸、(テトラブロビスモフェノール)エポキシオリゴマー、ヘキサブロモビフェニルエーテル、トリブロモフェノール、ジブロモクレジルグリシジルエーテル、デカブロモジフェニルオキシド、ハロゲン化ポリカーボネート、ハロゲン化ポリカーボネート共重合体、ハロゲン化ポリスチレン、ハロゲン化ポリオレフィン、塩素化パラフィン、パークロシクロデカン等が挙げられ、これらのうちの何れか一種若しくは複数種を混合して用いることが可能である。

アンチモン系難燃剤としては、例えば三酸化アンチモン、四酸化アンチモン、五酸化アンチモン、アンチモン酸ソーダ等が挙げられ、これらのうちの何れか一種若しくは複数種を混合して用いることが可能である。

窒素系難燃剤としては、例えばメラミン、アルキル基又は芳香族置換メラミン、メラミンシアヌレート、イソシアヌレート、メラミンフォスフェート、トリアジン、グアニジン化合物、尿素、各種シアヌール酸誘導体、フォスファゼン化合物等が挙げられ、これらのうちの何れか一種若しくは複数種を混合して用いることが可能である。

ほう素系難燃剤としては、例えばほう素酸亜鉛、メタほう素酸亜鉛、メタほう酸バリウム等が挙げられ、これらのうちの何れか一種若しくは複数種を混合して用いることが可能である。

金属塩系難燃剤としては、例えばパーフルオロアルカンスルホン酸、アルキルベンゼンスルホン酸、ハロゲン化アルキルベンゼンスルホン酸、アルキルスルホン酸、ナフタレンスルホン酸等のアルカリ金属塩やアルカリ土類金属塩等が挙げられ、これらのうちの何れか一種若しくは複数種を混合して用いることが可能である。

無機系難燃剤としては、例えば水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、水酸化バリウム、水酸化カルシウム、ドロマイト、ハイドロタルサイト、塩基性炭酸マグネシウム、水素化ジルコニウム、酸化スズの水和物等の無機金属化合物の水和物、酸化アルミニウム、酸化鉄、酸化チタン、酸化マンガン、酸化マグネシウム、酸化ジルコニウム、酸化亜鉛、酸化モリブデン、酸化コバルト、酸化ビスマス、酸化クロム、酸化スズ、酸化ニッケル、酸化銅、酸化タングステン等の金属酸化物、アルミニウム、鉄、銅、ニッケル、チタン、マンガン、スズ、亜鉛、モリブデン、コバルト、ビスマス、クロム、タングステン、アンチモン等の金属粉、炭酸亜鉛、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム、炭酸

バリウム等の炭酸塩等が挙げられ、これらのうちの何れか一種若しくは複数種を混合して用いることが可能である。

そして、無機系難燃剤の中でも、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、マグネシウムの含水ケイ酸塩であるタルク、塩基性炭酸マグネシウム、マイカ、ハイドロサルサイト、アルミ等が難燃性や経済性の観点から好適である。なお、使用済みとなった回収材や工場内で排出された端材等を無機系難燃剤として用いることができる。

珪素系難燃剤としては、例えばポリオルガノシロキサン樹脂(シリコーン、有機シリケート等)、シリカ等が挙げられ、これらのうちの何れか一種若しくは複数種を混合して用いることが可能である。そして、ポリオルガノシロキサン樹脂としては、例えばポリメチルエチルシロキサン樹脂、ポリジメチルシロキサン樹脂、ポリメチルフェニルシロキサン樹脂、ポリジフェニルシロキサン樹脂、ポリジエチルシロキサン樹脂、ポリエチルフェニルシロキサン樹脂やこれら混合物等を挙げることができる。

これらポリオルガノシロキサン樹脂のアルキル基部分には、例えばアルキル基、アルコキシ基、水酸基、アミノ基、カルボキシル基、シラノール基、メルカプト基、エポキシ基、ビニル基、アリールオキシ基、ポリオキシアルキレン基、水素基、ハロゲン等の官能基が含有されていてもよく、特にアルキル基、アルコキシ基、水酸基、ビニル基等が含有されることが好ましい。

そして、ポリオルガノシロキサン樹脂としては、その平均分子量が100以上、好ましくは500〜5000000の範囲であり、その形態については、例えばオイル状、ワニス状、ガム状、粉末状、ペレット状の何れであってもよい。また、シリカについては、炭化水素系化合物のシランカップリング剤で表面処理されたものが好適である。

以上で説明した従来公知の難燃剤は、その種類や必要とされる難燃性のレベルや被難燃樹脂の種類によって異なるが、その含有量は、通常、被難燃樹脂に対して0.001重量%〜50重量%の範囲であり、好ましくは0.01重量%〜30重量%の範囲であり、さらに好ましくは0.1重量%〜10重量%の範囲である。

また、難燃性樹脂組成物においては、上述した難燃剤の他に、機械的強度の向上や、さらなる難燃性の向上を図る目的で、例えば従来公知の無機充填剤等を添加させることもできる。

従来公知の無機充填剤としては、例えば結晶性シリカ、溶融シリカ、アルミナ、マグネシア、タルク、マイカ、カオリン、クレー、珪藻土、ケイ酸カルシウム、酸化チタン、ガラス繊維、弗化カルシウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、燐酸カルシウム、炭素繊維、カーボンナノチューブ、チタン酸カリウム繊維等が挙げられ、これらのうちの何れか一種若しくは複数種を混合して用いることが可能である。これらの無機充填剤の中でも、タルク、マイカ、カーボン、ガラス、カーボンナノチューブを用いることが好ましい。

無機充填剤は、難燃性樹脂組成物に対して0.1重量%〜90重量%の範囲、好ましくは0.5重量%〜50重量%の範囲、さらに好ましくは1重量%〜30重量%の範囲で含有されている。

無機充填剤の含有量が0.1重量%より少なくなると、難燃性樹脂組成物の剛性や難燃性の改善効果が低くなる。一方、無機充填剤の含有量が90重量%より多くなると、難燃性樹脂組成物を射出成形する際に溶融した難燃性樹脂組成物の流動性が低下したり、機械的強度が低下したりするといった不具合が起こる虞がある。

さらに、難燃性樹脂組成物においては、上述した難燃剤の他に、燃焼時のドリップ現象を抑制する目的で、例えばフルオロオレフィン樹脂等を添加させることもできる。

ドリップ現象を抑制できるフルオロオレフィン樹脂としては、例えばジフルオロエチレン重合体、テトラフルオロエチレン重合体、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、テトラフルオロエチレン-エチレン系モノマーとの共重合体等が挙げられ、これらのうちの何れか一種若しくは複数種を混合して用いることが可能である。

これらのフルオロオレフィン樹脂の中でも、特にテトラフルオロエチレン重合体等を用いることが好ましく、その平均分子量は50000以上であり、好ましくは100000〜20000000の範囲である。なお、フルオロオレフィン樹脂としては、フィブリル形成能を有するものがより好ましい。

フルオロオレフィン樹脂は、難燃性樹脂組成物に対して0.001重量%〜5重量%の範囲、好ましくは0.005重量%〜2重量%の範囲、さらに好ましくは0.01重量%〜0.5重量%の範囲で含有されている。

フルオロオレフィン樹脂の含有量が0.001重量%より少なくなると、ドリップ現象を抑制させることが困難になる。一方、フルオロオレフィン樹脂の含有量が5重量%より多くなると、ドリップ現象を抑制できる効果が飽和し、コスト高になったり、機械的強度が低下したりするといった不具合が起こる虞がある。

さらにまた、難燃性樹脂組成物においては、上述した難燃剤の他に、射出成形性、耐衝撃性、外観、耐熱性、耐候性、剛性等の改善を目的で、例えば酸化防止剤(フェノール系、リン系、硫黄系)、帯電防止剤、紫外線吸収剤、光安定化剤、可塑剤、相溶化剤、着色剤(顔料、染料)、抗菌剤、加水分解防止剤、表面処理剤等を添加させることもできる。

そして、以上で説明した難燃性樹脂組成物は、難燃剤、被難燃樹脂、及びその他の添加剤等を、例えばタンブラー、リブレンダー、ミキサー、押出機、コニーダ等といった混練装置にて略均一に分散された後に、射出成形、射出圧縮成形、押出成形、ブロー成形、真空成形、プレス成形、発泡成形、超臨界成形等といった成形法により所定の形状に成形された状態で得られる。

そして、難燃性樹脂組成物からなる成形品は、例えば家電製品、自動車、情報機器、事務機器、電話機、文房具、家具、繊維等の各種製品の難燃性が付与された筐体や部品材として、種々の分野で用いられる。

次に、上述した本発明を実証するための実施例、及び実施例に対して比較するための比較例について説明する。

先ず、実施例及び比較例に含有される難燃剤として実施サンプル及び比較サンプルを作製した。

〈実施サンプル1〉

実施サンプル1を作製する際は、先ず、アクリロニトリル-スチレン系ポリマーとして32メッシュ以下に粉砕したアクリロニトリル-ブタジエン-スチレン共重合樹脂(アクリロニトリル単位:39モル%、スチレン単位:50モル%、ブタジエン単位:11モル%)3gを、シクロヘキサン24gを注入した丸底フラスコに投入して分散させ、スラリー状のポリマー溶液を調製した。次に、ポリマー溶液に無水硫酸7gを加えて1時間室温下で攪拌することでアクリロニトリル-スチレン系ポリマーに対してスルホン化処理を行った。次

に、フラスコ中の残留ガスをエアバブリングにて除去した後に、グラスフィルタにて固体の濾過を行った。次に、得られた固体を水に投入し水酸化カリウムでpHを7になるように調整した後に、再度、グラスフィルタで濾過を行い、乾燥(真空乾燥機:50℃×10時間)することで茶褐色の難燃剤を得た。すなわち、難燃剤としてスルホン酸基が導入されたアクリロニトリルスチレン系ポリマーが得られた。

そして、得られた難燃剤について、燃焼フラスコ法による元素分析を行ったところ、得られた難燃剤中に含まれる硫黄成分は14重量%であった。また、フーリエ変換赤外分光高度計(FT-IR)にて難燃剤の成分分析を行ったところ、アミド基やカルボキシル基に由来する特性吸収は確認されなかった。

〈実施サンプル2〉

実施サンプル2を作製する際は、先ず、アクリロニトリルスチレン系ポリマーとして使用済みの業務用カセット内の透明リール材を粉碎し、83メッシュパスの粉末状となったアクリロニトリルスチレン共重合樹脂(アクリロニトリル単位:44モル%、スチレン単位:56モル%)2gを丸底フラスコに投入し、そのまま攪拌した状態で発煙硫酸3gから発生するSO₃ガスを室温下で4時間かけて吹き込むことでアクリロニトリルスチレン系ポリマーに対してスルホン化処理を行った。次に、フラスコ中にエアを送り込むことで丸底フラスコから残留SO₃ガスを取り除き、その後、水を加えて水酸化ナトリウムで水のpHを7に調整した。次に、グラスフィルタにより固体(改質樹脂)を濾過し、乾燥(真空乾燥機:50℃×10時間)することで白色粉末状の難燃剤を得た。すなわち、実施サンプル2も、スルホン酸基が導入されたアクリロニトリルスチレン系ポリマーである。

そして、得られた難燃剤を上述した実施サンプル1と同様にして、難燃剤中に含有される硫黄成分を測定したところ、硫黄成分は2.1重量%であった。また、実施サンプル1と同様に難燃剤の成分分析を行ったところ、アミド基やカルボキシル基に由来する特性吸収は確認されなかった。

〈実施サンプル3〉

実施サンプル3では、スルホン化処理を行った時間を10分としたこと以外は、上述した実施サンプル2と同様にして白色粉末状の難燃剤を得た。そして、得られた難燃

剤を上述した実施サンプル1と同様にして、難燃剤中に含有される硫黄成分を測定したところ、硫黄成分は0.05重量%であった。また、実施サンプル1と同様に難燃剤の成分分析を行ったところ、アミド基やカルボキシル基に由来する特性吸収は確認されなかった。すなわち、実施サンプル3も、スルホン酸基が導入されたアクリロニトリル-スチレン系ポリマーである。

〈比較サンプル1〉

比較サンプル1では、アクリロニトリル-スチレン系ポリマーの代わりにポリスチレン樹脂(分子量:2万)を用いたこと以外は、上述した実施サンプル2と同じ用にして難燃剤を得た。すなわち、比較サンプル1は、各実施サンプルとは異なり、ポリスチレン樹脂にスルホン酸基が導入されたものである。

そして、得られた難燃剤を上述した実施サンプル1と同様にして、難燃剤中に含有される硫黄成分を測定したところ、硫黄成分は2.2重量%であった。また、実施サンプル1と同様に難燃剤の成分分析を行ったところ、アミド基やカルボキシル基に由来する特性吸収は確認されなかった。

〈比較サンプル2〉

比較サンプル2では、ポリスチレンスルホン酸ナトリウム(重量平均分子量:1.8万)を難燃剤として用いる。そして、この難燃剤を上述した実施サンプル1と同様にして、難燃剤中に含有される硫黄成分を測定したところ、硫黄成分は14重量%であった。また、実施サンプル1と同様に難燃剤の成分分析を行ったところ、アミド基やカルボキシル基に由来する特性吸収は確認されなかった。

〈比較サンプル3〉

比較サンプル3では、スルホン化処理に用いるスルホン化剤として96重量%の濃硫酸を80℃に加熱を行い、これに実施サンプル2と同じ樹脂粉末を投入して1時間反応した。反応終了後、固形物の濾過を行い、2度目の水洗時に水酸化ナトリウムでpH7に調整した。その後、濾過した固形物を乾燥して難燃剤を得た。そして、得られた難燃剤を上述した実施サンプル1と同様にして、難燃剤中に含有される硫黄成分を測定したところ、硫黄分は8重量%であった。また、実施サンプル2と同様に難燃剤の成分分析を行ったところ、アミド基やカルボキシル基に由来する特性吸収が確認された。

。すなわち、比較サンプル3は、スルホン酸基の他に、アミド基やカルボキシル基が導入されたアクリロニトリル-スチレンポリマーである。

次に、以上のようにして得られた実施サンプル及び比較サンプル、すなわち難燃剤を所定の被難燃樹脂に含有させて実施例及び比較例を作製した。

〈実施例1〉

実施例1では、被難燃樹脂としてポリカーボネート樹脂(ビスフェノールA型)(以下、PCと記す。)を99.8重量部と、難燃剤として実施サンプル2を0.1重量部と、ドリップ抑制剤としてポリテトラフルオロエチレン(フィブリル形成性)(以下、PTFEと記す。)を0.1重量部とを混合して難燃性樹脂前駆体を調製し、この難燃性樹脂前駆体を押出機に供給して所定の温度で混練し、ペレット化した後、このペレットを射出成形機に投入して所定の温度で射出形成して厚みが1.5mmの難燃性樹脂組成物からなる短冊状の試験片を形成した。

〈実施例2〉

実施例2では、被難燃樹脂としてPC84.3重量部及びアクリロニトリル-ブタジエン-スチレン共重合樹脂(アクリロニトリル/ポリブタジエン/スチレン=24/20/56:重量比)(以下、ABS樹脂と記す。)15重量部と、難燃剤として実施サンプル1を0.1重量部と、その他の難燃剤である珪素系難燃剤としてポリメチルフェニルシロキサン(以下、SIと記す。)を0.5重量部と、ドリップ抑制剤としてPTFEを0.1重量部とを混合して難燃性樹脂前駆体を調製したこと以外は、上述した実施例1と同様にして短冊状の試験片を形成した。

〈実施例3〉

実施例3では、被難燃樹脂としてPC89.2重量部及びゴム変性ポリスチレン(ポリブタジエン/ポリスチレン=10/90:重量比)(以下、HIPS樹脂と記す。)10重量部と、難燃剤として実施サンプル3を0.5重量部と、ドリップ抑制剤としてPTFEを0.3重量部とを混合して難燃性樹脂前駆体を調製したこと以外は、上述した実施例1と同様にして短冊状の試験片を形成した。

〈実施例4〉

実施例4では、被難燃樹脂としてPC89.5重量部及びアクリロニトリル-スチレン共

重合樹脂(アクリロニトリル/スチレン=25/75:重量比)(以下、AS樹脂と記す。)10重量部と、難燃剤として実施サンプル1を0.2重量部と、その他の難燃剤であるSIを0.1重量部と、ドリップ抑制剤としてPTFEを0.2重量部とを混合して難燃性樹脂前駆体を調製したこと以外は、上述した実施例1と同様にして短冊状の試験片を形成した。

〈実施例5〉

実施例5では、被難燃樹脂としてPC84重量部及びポリエチレンテレフタレート(以下、PETと記す。)15重量部と、難燃剤として実施サンプル2を0.2重量部と、その他の難燃剤であるSIを0.5重量部と、ドリップ抑制剤としてPTFEを0.3重量部とを混合して難燃性樹脂前駆体を調製したこと以外は、上述した実施例1と同様にして短冊状の試験片を形成した。

〈実施例6〉

実施例6では、被難燃樹脂としてPC48.8重量部及びポリ乳酸(以下、PLAと記す。)50重量部と、難燃剤として実施サンプル2を0.5重量部と、その他の難燃剤であるSIを0.5重量部と、ドリップ抑制剤としてPTFEを0.2重量部とを混合して難燃性樹脂前駆体を調製したこと以外は、上述した実施例1と同様にして短冊状の試験片を形成した。

〈比較例1〉

比較例1では、被難燃樹脂としてPC99.8重量部と、難燃剤として比較サンプル1を0.1重量部と、ドリップ抑制剤としてPTFEを0.1重量部とを混合して難燃性樹脂前駆体を調製したこと以外は、上述した実施例1と同様にして短冊状の試験片を形成した。

〈比較例2〉

比較例2では、被難燃樹脂としてPC99.8重量部と、難燃剤として比較サンプル2を0.1重量部と、ドリップ抑制剤としてPTFEを0.1重量部とを混合して難燃性樹脂前駆体を調製したこと以外は、上述した実施例1と同様にして短冊状の試験片を形成した。

〈比較例3〉

比較例3では、被難燃樹脂としてPC99.8重量部と、難燃剤として比較サンプル3を0.1重量部と、ドリップ抑制剤としてPTFEを0.1重量部とを混合して難燃性樹脂前駆体を調製したこと以外は、上述した実施例1と同様にして短冊状の試験片を形成した。

〈比較例4〉

比較例4では、被難燃樹脂としてPC84.3重量部及びABS樹脂15重量部と、難燃剤として比較サンプル2を0.1重量部と、その他の難燃剤であるSIを0.5重量部と、ドリップ抑制剤としてPTFEを0.1重量部とを混合して難燃性樹脂前駆体を調製したこと以外は、上述した実施例1と同様にして短冊状の試験片を形成した。

〈比較例5〉

比較例5では、被難燃樹脂としてPC89.2重量部及びHIPS樹脂10重量部と、難燃剤として比較サンプル1を0.5重量部と、ドリップ抑制剤としてPTFEを0.3重量部とを混合して難燃性樹脂前駆体を調製したこと以外は、上述した実施例1と同様にして短冊状の試験片を形成した。

〈比較例6〉

比較例6では、被難燃樹脂としてPC89.5重量部及びAS樹脂10重量部と、難燃剤として比較サンプル3を0.2重量部と、その他の難燃剤であるSIを0.1重量部と、ドリップ抑制剤としてPTFEを0.2重量部とを混合して難燃性樹脂前駆体を調製したこと以外は、上述した実施例1と同様にして短冊状の試験片を形成した。

〈比較例7〉

比較例7では、被難燃樹脂としてPC84重量部及びPET15重量部と、難燃剤として比較サンプル2を0.2重量部と、その他の難燃剤であるSIを0.5重量部と、ドリップ抑制剤としてPTFEを0.3重量部とを混合して難燃性樹脂前駆体を調製したこと以外は、上述した実施例1と同様にして短冊状の試験片を形成した。

〈比較例8〉

比較例8では、被難燃樹脂としてPC48.8重量部及びPLA50重量部と、難燃剤として比較サンプル1を0.5重量部と、その他の難燃剤であるSIを0.5重量部と、ドリップ抑制剤としてPTFEを0.2重量部とを混合して難燃性樹脂前駆体を調製したこと

以外は、上述した実施例1と同様にして短冊状の試験片を形成した。

次に、得られた各実施例及び各比較例について、燃焼性試験と外観検査とを行った。

ここでの燃焼性試験は、UL94(アンダーライターズラボラトリー・サブジェクト94)のV-0、V-1、V-2規格に従って垂直燃焼試験を行った。具体的には、各実施例及び各比較例の試験片を各5個ずつ用意し、略垂直状に指示した短冊状試験片に対して下側からバーナ炎をあてて10秒間保ち、その後、バーナ炎を短冊状試験片から離す。炎が消えれば直ちにバーナ炎をさらに10秒間あてた後、バーナ炎を離す。このとき、1回目と2回目の接炎終了後の有炎燃焼持続時間、2回目の接炎終了後の有炎燃焼持続時間及び無炎燃焼持続時間の合計、5本全ての試験片の有炎燃焼時間の合計、燃焼滴下物の有無で判定する。そして、V-0規格は、1回目、2回目ともに10秒以内に、V-1、V-2規格は、1回目、2回目ともに30秒以内に有炎燃焼を終えたときである。また、2回目の有炎燃焼持続時間と無炎燃焼持続時間との合計がV-0規格は30秒以内、V-1及びV-2規格は60秒以内である。さらに、5本の試験片の有炎燃焼時間の合計がV-0規格は50秒以内、V-1及びV-2規格は250秒以内である。さらにまた、燃焼落下物は、V-2規格のみに許容される。すなわち、UL燃焼試験法(UL94)においては、V-0、V-1、V-2規格の順で難燃性が高くなる。

また、外観検査は、各実施例及び各比較例の試料片を80℃雰囲気下、湿度80%の恒温恒湿槽内に30日間曝した後に、試験片の外観を目視で確認し、変色が無かった場合は○印で示し、変色が生じた場合は×印で示した。

以下、表1に、各実施例及び各比較例における燃焼性試験と外観検査について評価した結果を示す。

[表1]

	被難燃樹脂 (重量%)						難燃剤		難燃剤(IS) (重量%)	トリップ 抑制剤 (重量%)	難燃性 試験 (UL94)	高温貯蔵後の 外観検査
	PC	ABS	HIPS	AS	PET	PLA	種類	含有量 (重量%)				
実施例 1	99.8	—	—	—	—	—	実施 sp2	0.1	—	0.1	V-0 規格/合格	○
実施例 2	84.3	15.0	—	—	—	—	実施 sp1	0.1	0.5	0.1	V-0 規格/合格	○
実施例 3	89.2	—	10.0	—	—	—	実施 sp3	0.5	—	0.3	V-0 規格/合格	○
実施例 4	89.5	—	—	10.0	—	—	実施 sp1	0.2	0.1	0.2	V-0 規格/合格	○
実施例 5	84.0	—	—	—	15.0	—	実施 sp2	0.2	0.5	0.3	V-0 規格/合格	○
実施例 6	48.8	—	—	—	—	50.0	実施 sp2	0.5	0.5	0.2	V-1 規格/合格	○
比較例 1	99.8	—	—	—	—	—	比較 sp1	0.1	—	0.1	V-1 規格/不合格	○
比較例 2	99.8	—	—	—	—	—	比較 sp2	0.1	—	0.1	V-1 規格/不合格	○
比較例 3	99.8	—	—	—	—	—	比較 sp3	0.1	—	0.1	V-0 規格/合格	×
比較例 4	84.3	15.0	—	—	—	—	比較 sp2	0.1	0.5	0.1	V-1 規格/不合格	○
比較例 5	89.2	—	10.0	—	—	—	比較 sp1	0.5	—	0.3	V-1 規格/不合格	○
比較例 6	89.5	—	—	10.0	—	—	比較 sp3	0.2	0.1	0.2	V-0 規格/合格	×
比較例 7	84.0	—	—	—	15.0	—	比較 sp2	0.2	0.5	0.3	V-1 規格/不合格	×
比較例 8	48.8	—	—	—	—	50.0	比較 sp1	0.5	0.5	0.2	V-2 規格/不合格	○

表1に示す評価結果から、難燃剤中にアクリロニトリル単位を含有する実施例1は、
難燃剤中にアクリロニトリル単位を含有しない比較例1及び比較例2に比べ、難燃性

が優れていることがわかる。

また、表1に示す評価結果から、比較例3は、難燃剤中に水等を吸収し易いアミド基やカルボキシル基が存在する場合、難燃性樹脂組成物に難燃性はある程度付与されるものの長期保存による経時変化を受け易く、変色、具体的には樹脂中に斑点（同ポリマーが水分を吸収したもの）が発生し、外観が損なわれていることがわかる。

さらに、表1に示す評価結果から、本発明が適用された実施サンプルを難燃剤として含有した実施例2－実施例6は、本発明が適用されていない比較サンプルを難燃剤として含有する比較例4－比較例8に比べ、難燃性及び外観が両立された難燃性樹脂組成物であることがわかる。

以上ことから、難燃性樹脂組成物を作製するに際して、水分が3重量%未満のスルホン化剤でスルホン化処理されてスルホン酸基が導入されたアクリロニトリル－スチレン系ポリマーを難燃剤として用いることは、難燃性が適切に付与され、長期保存されても外観不良が生じることのない優れた難燃性樹脂組成物を得る上で大変重要であることがわかる。

次に、本発明を適用した難燃剤及びこの難燃剤を用いた難燃性樹脂組成物の他の実施の形態を説明する。

本実施の形態の難燃性樹脂組成物は、例えば家電製品や自動車製品、事務機器、文具、雑貨、建材、繊維等に用いられる樹脂材料であり、被難燃樹脂である樹脂組成物に難燃剤が含有されることで難燃性が付与されたものである。

難燃性樹脂組成物に含有される難燃剤は、芳香族骨格を有するモノマー単位を1モル%－100モル%の範囲で含有し、重量平均分子量が25000－10000000の範囲にされた芳香族ポリマーに、所定量のスルホン酸基及び／又はスルホン酸塩基が導入されたものである。そして、難燃剤に含有される芳香族ポリマーは、芳香族骨格を側鎖に有していても、主鎖に有していてもどちらでもよい。

具体的に、側鎖に芳香族骨格を有する芳香族ポリマーとしては、例えばポリスチレン(PS)、ハイインパクトポリスチレン(HIPS:スチレン－ブタジエン共重合体)、アクリロニトリル－スチレン共重合体(AS)、アクリロニトリル－ブタジエン－スチレン共重合体(ABS)、アクリロニトリル－塩素化ポリエチレン－スチレン樹脂(ACS)、アクリロニトリル－

スチレン-アクリレート共重合体(ASA)、アクリロニトリル-エチレンプロピレンゴム-スチレン共重合体(AES)、アクリロニトリル-エチレン-プロピレン-ジエン-スチレン樹脂(AEPDMS)等を挙げることができ、これらのうち何れか一種若しくは複数種を混合して用いることができる。

また、主鎖に芳香族骨格を有する芳香族ポリマーとしては、例えばポリカーボネート(PC)、ポリフェニレンオキシド(PPO)、ポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリブチレンテレフタレート(PBT)、ポリスルホン(PSF)等を挙げることができ、これらのうち何れか一種若しくは複数種を混合して用いることができる。また、これらの主鎖に芳香族骨格を有する芳香族ポリマーは、他の樹脂等を混合した混合物(アロイ)として用いてよい。具体的に、他の樹脂とのアロイとしては、例えばABS/PCアロイ、PS/PCアロイ、AS/PCアロイ、HIPS/PCアロイ、PET/PCアロイ、PBT/PCアロイ、PVC/PCアロイ、PLA(ポリ乳酸)/PCアロイ、PPO/PCアロイ、PS/PPOアロイ、HIPS/PPOアロイ、ABS/PETアロイ、PET/PBTアロイ等の少なくとも1種類以上を挙げることができる。

芳香族ポリマーにおいて、芳香族骨格を有するモノマー単位の含有量は、1モル%〜100モル%の範囲であり、好ましくは30モル%〜100モル%の範囲であり、さらに好ましくは40モル%〜100モル%である。

芳香族骨格を有するモノマー単位が1モル%より少ないと、被難燃樹脂に難燃剤を略均一に分散させることが困難になったり、芳香族ポリマーに対するスルホン酸基及び／又はスルホン酸塩基の導入率が低くなったりすることから、難燃性樹脂組成物に対して適切に難燃性を付与することができなくなる。

芳香族ポリマーを構成する芳香族骨格としては、例えば芳香族炭化水素、芳香族エステル、芳香族エーテル(フェノール類)、芳香族チオエーテル(チオフェノール類)、芳香族アミド、芳香族イミド、芳香族アミドイミド、芳香族エーテルイミド、芳香族サルホン、芳香族エーテルサルホンが代表的で、ベンゼン、ナフタレン、アントラセン、フェナントレン、コロネン等の環状構造を有するものが挙げられる。そして、これら芳香族骨格の中では、ベンゼン環やアルキルベンゼン環構造が最も一般的である。

芳香族ポリマーに含有される芳香族骨格以外のモノマー単位としては、特に限定

はないが、例えばアクリロニトリル、ブタジエン、イソプレン、ペンタジエン、シクロペンタジエン、エチレン、プロピレン、ブテン、イソブチレン、塩化ビニル、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン、ビニルナフタレン、アクリル酸、アクリル酸エステル、メタクリル酸、メタクリル酸エステル、マレイン酸、フマル酸、エチレングリコール等が挙げられ、これらのうちの何れか一種若しくは複数種を用いる。

芳香族ポリマーは、その重量平均分子量が25000～10000000の範囲であり、好ましくは30000～1000000の範囲であり、さらに好ましくは50000～500000の範囲である。

芳香族ポリマーにおいては、重量平均分子量が25000～10000000の範囲から外れる場合、被難燃樹脂に略均一に難燃剤を分散させることが困難、すなわち相溶性が低下し、難燃性樹脂組成物に対して適切に難燃性を付与することができなくなる。

このように、芳香族ポリマーでは、重量平均分子量が25000～10000000の範囲にされることで、被難燃樹脂に対する相溶性が高められ、樹脂中に略均一に分散して、難燃性樹脂組成物に対して難燃性を略均一かつ適切に付与させることが可能になる。なお、芳香族ポリマーの重量平均分子量は、既知の分子量サンプル(標準品)を用いた検量線GPC(ゲル浸透クロマトグラフ)測定、溶液粘度測定、光散乱測定等の測定方法により容易に得ることができる。

また、芳香族ポリマーには、例えば使用済みとなった回収材や工場内で排出された端材を用いることもできる。すなわち、回収材を原料として使用することで低コスト化を図ることができる。

上述した芳香族ポリマーにスルホン酸基及び／又はスルホン酸塩基を所定量導入することで、被難燃樹脂に含有させることで高い難燃性を付与できる難燃剤が得られる。そして、芳香族ポリマーにスルホン酸基及び／又はスルホン酸塩基を導入する方法としては、例えば芳香族ポリマーを所定量のスルホン化剤でスルホン化処理する方法がある。

この場合に芳香族ポリマーをスルホン化処理するのに用いるスルホン化剤としては、例えば含有する水分が3重量%未満のものが望ましい。具体的に、スルホン化剤と

しては、例えば無水硫酸、発煙硫酸、クロルスルホン酸、ポリアルキルベンゼンスルホン酸類等を挙げることができ、これらのうち何れか一種若しくは複数種を混合して用いる。また、スルホン化剤としては、例えばアルキル燐酸エステルやジオキサン等のルイス塩基との錯体物も用いることができる。

スルホン化剤として水分が96重量%の濃硫酸等を用いた場合、芳香族ポリマーをスルホン化させて難燃剤を製造する際に、ポリマー中のシアノ基が加水分解されて吸水効果の高いアミド基やカルボキシル基に転換され、これらアミド基やカルボキシル基を含有する難燃剤が生成される。このようなアミド基やカルボキシル基等を多量に含んだ難燃剤を用いると、難燃性樹脂組成物に対して高い難燃性を付与することはできるものの、時間経過とともに外部から水分を吸収して、難燃性樹脂組成物に変色して外観を損なわせたり、樹脂の機械的強度を劣化させたりするといった不具合の原因になる虞がある。具体的に、特開2001-2941号公報等で提案されているポリスチレンスルホン酸塩型の難燃剤はこの類である。

以上のことを考慮すると、芳香族ポリマーにスルホン化処理を施す方法としては、例えば芳香族ポリマーを有機溶剤(塩素系溶剤)に溶解した状態の溶液に、所定のスルホン化剤を所定量添加して反応させる方法がある。この他にも、例えば有機溶媒中に粉末状の芳香族ポリマーを分散させた状態(非溶解状態)の分散溶液に、所定のスルホン化剤を所定量添加して反応させる方法がある。さらには、例えば芳香族ポリマーをスルホン化剤に直接投入して反応させる方法や、粉末状の芳香族ポリマーにスルホン化ガス、具体的には無水硫酸(SO_3)ガスを直接吹きかけて反応させる方法等もある。これらの方法の中でも、有機溶剤を使用しない粉末状の芳香族ポリマーにスルホン化ガスを直接吹き付けて反応させる方法がより好ましい。

そして、アクリロニトリルスチレン系ポリマーには、例えばスルホン酸基($-\text{SO}_3\text{H}$)の状態、スルホン酸塩基の状態、アンモニアやアミン化合物で中和された状態で導入される。具体的に、スルホン酸塩基としては、例えばスルホン酸Na塩基、スルホン酸K塩基、スルホン酸Li塩基、スルホン酸Ca塩基、スルホン酸Mg塩基、スルホン酸Al塩基、スルホン酸Zn塩基、スルホン酸Sb塩基、スルホン酸Sn塩基等を挙げることができる。

なお、難燃剤においては、芳香族ポリマーに、スルホン酸基よりスルホン酸塩基で導入された方が、難燃性樹脂組成物に対してより高い難燃性を付与することができる。これらの中でも、スルホン酸Na塩基、スルホン酸K塩基、スルホン酸Ca塩基等が好適である。

また、芳香族ポリマーに対するスルホン酸基及び／又はスルホン酸塩基の導入率は、スルホン化剤の添加量や、スルホン化剤を反応させる時間や、反応温度や、ルイス塩基の種類や量等で調整することができる。これらの方法の中でも、スルホン化剤の添加量、スルホン化剤と反応させる時間、反応温度等で調整することがより好ましい。

具体的には、芳香族ポリマーに対するスルホン酸基及び／又はスルホン酸塩基の導入率は、硫黄成分として0.001重量％～20重量％の範囲であり、好ましくは0.01重量％～10重量％の範囲であり、さらに好ましくは0.1重量％～5重量％の範囲である。

芳香族ポリマーに対するスルホン酸基及び／又はスルホン酸塩基の導入率が硫黄成分で0.001重量％より低いと難燃成分が少なくなることから難燃性樹脂組成物に対して難燃性を付与することが困難になる。一方、芳香族ポリマーに対するスルホン酸基及び／又はスルホン酸塩基の導入率が硫黄成分で20重量％より多くなると、難燃性樹脂組成物が経時変化(吸水)を受け易くなったり、燃焼時のブルーミング時間が長くなったりすることになる。

芳香族ポリマーに対するスルホン酸基及び／又はスルホン酸塩基の導入率は、例えばスルホン化処理された芳香族ポリマー中に含有される硫黄(S)成分を燃焼フラスコ法等によって定量分析することで容易に求めることができる。

以上で説明した難燃剤が含有されることで難燃性が付与される樹脂組成物、すなわち難燃性樹脂組成物の原料となる被難燃樹脂としては、例えばポリカーボネート(PC)、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン共重合体(ABS)、ポリスチレン(PS)、アクリロニトリル-スチレン共重合体(AS)、ポリ塩化ビニル(PVC)、ポリフェニレンオキシド(PPO)、ポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリエチレンブチレート(PBT)、ポリスルホン(PSF)、熱可塑性エラストマー(TPE)、ポリブタジエン(PB)、ポリイソプレン

(PI)、ニトリルゴム(アクリロニトリル-ブタジエンラバー)、ナイロン、ポリ乳酸(PLA)等を挙げることができ、これらのうち何れか1種類以上を5重量%以上含有している樹脂組成物を用いる。すなわち、これらの被難燃樹脂は、1種類で用いてもよいし、複数種を混合した混合物(アロイ)として用いてよい。

上述した難燃剤が含有されることで特に効果的に難燃性が付与される被難燃樹脂としては、例えばPC、ABS、(HI)PS、AS、PPO、PBT、PET、PVC、PLA、ABS/PCアロイ、PS/PCアロイ、AS/PCアロイ、HIPS/PCアロイ、PET/PCアロイ、PBT/PCアロイ、PVC/PCアロイ、PLA(ポリ乳酸)/PCアロイ、PPO/PCアロイ、PS/PPOアロイ、HIPS/PPOアロイ、ABS/PETアロイ、PET/PBTアロイ等の少なくとも1種類以上の樹脂を挙げることができる。

このように、重量平均分子量が25000～10000000の範囲にされた芳香族ポリマーにスルホン酸基及び／又はスルホン酸塩基が導入されたものを難燃剤として用いていることで、難燃性を付与できる被難燃樹脂の種類を多くできる。

そして、被難燃樹脂には、上述した難燃剤と同様、例えば使用済みとなった回収材や工場内で排出された端材を用いることもできる。すなわち、回収樹脂を原料として使用することで低コスト化を図ることができる。

以上のような構成の難燃性樹脂組成物においては、重量平均分子量が25000～10000000の範囲にされた芳香族ポリマーにスルホン酸基及び／又はスルホン酸塩基が所定量導入されたものを難燃剤として用いていることから、被難燃樹脂に対する難燃剤の相溶性が高められ、難燃性を適切に付与することができる。

また、この難燃性樹脂組成物においては、含有される難燃剤が、重量平均分子量が25000～10000000の範囲にされた芳香族ポリマーを水分量3重量%未満のスルホン化剤でスルホン化処理することで得られたものであり、難燃剤中に吸水効果の高いアミド基やカルボキシル基等が導入されることが抑えられることから、長期保存中に大気中の水分を吸って変色して外観を損ねたり、機械的強度が低下したりするといった不具合を抑制できる。

この難燃性樹脂組成物においては、難燃剤の含有量は0.0001重量%～30重量%の範囲であり、好ましくは0.001重量%～10重量%の範囲であり、さらに好ましく

は0.01重量%〜5重量%の範囲である。

難燃剤の含有量が0.0001重量%より少なくなると、難燃性樹脂組成物に対して難燃性を効果的に付与することが困難になる。一方、難燃剤の含有量が30重量%より多くなると、被難燃性樹脂組成物が逆に燃焼し易くなる。

すなわち、この難燃剤は、被難燃樹脂に少量加えることで難燃性が効果的に付与された難燃性樹脂組成物を得ることができるものである。

以上で説明した難燃性樹脂組成物においては、上述した難燃剤の他に、さらに難燃性を高める目的で、例えば従来公知の難燃剤等を添加させることもできる。

従来公知の難燃剤としては、例えば有機リン酸エステル系難燃剤、ハロゲン化リン酸エステル系難燃剤、無機リン系難燃剤、ハロゲン化ビスフェノール系難燃剤、ハロゲン化合物系難燃剤、アンチモン系難燃剤、窒素系難燃剤、ほう素系難燃剤、金属塩系難燃剤、無機系難燃剤、珪素系難燃剤等が挙げられ、これらのうちの何れか一種若しくは複数種を混合して用いることが可能である。

具体的に、有機リン酸エステル系難燃剤としては、例えばトリフェニルフォスフェート、メチルネオベンジルフォスフェート、ペンタエリスリトールジエチルジフォスフェート、メチルネオペンチルフォスフェート、フェニルネオペンチルフォスフェート、ペンタエリスリトールジフェニルジフォスフェート、ジシクロペンチルハイポジフォスフェート、ジネオペンチルハイポフォスファイト、フェニルピロカテコールフォスファイト、エチルピロカテコールフォスフェート、ジピロカテコールハイポジフォスフェート等が挙げられ、これらのうちの何れか一種若しくは複数種を混合して用いることが可能である。

ハロゲン化リン酸エステル系難燃剤としては、例えばトリス(β -クロロエチル)ホスフェート、トリス(ジクロロプロピル)ホスフェート、トリス(β -ブromoエチル)ホスフェート、トリス(ジブromoプロピル)ホスフェート、トリス(クロロプロピル)ホスフェート、トリス(ジブromoフェニル)ホスフェート、トリス(トリブromoフェニル)ホスフェート、トリス(トリブromoネオペンチル)ホスフェート、縮合型ポリホスフェート、縮合型ポリホフホネート等が挙げられ、これらのうちの何れか一種若しくは複数種を混合して用いることが可能である。

無機リン系難燃剤としては、例えば赤燐、無機系リン酸塩等が挙げられ、これらのう

ちの一種若しくは両方を混合して用いることが可能である。

ハロゲン化ビスフェノール系難燃剤としては、例えばテトラブロモビスフェノールA及びこのオリゴマー、ビス(ブロモエチルエーテル)テトラブロモビスフェノールA等が挙げられ、これらのうちの何れか一種若しくは複数種を混合して用いることが可能である。

ハロゲン化合物系難燃剤としては、例えばデカブロモジフェニルエーテル、ヘキサブロモベンゼン、ヘキサブロモシクロデカン、テトラブロモ無水フタル酸、(テトラブロモビスフェノール)エポキシオリゴマー、ヘキサブロモビフェニルエーテル、トリブロモフェノール、ジブロモクレジルグリシジルエーテル、デカブロモジフェニルオキシド、ハロゲン化ポリカーボネート、ハロゲン化ポリカーボネート共重合体、ハロゲン化ポリスチレン、ハロゲン化ポリオレフィン、塩素化パラフィン、パークロロシクロデカン等が挙げられ、これらのうちの何れか一種若しくは複数種を混合して用いることが可能である。

アンチモン系難燃剤としては、例えば三酸化アンチモン、四酸化アンチモン、五酸化アンチモン、アンチモン酸ソーダ等が挙げられ、これらのうちの何れか一種若しくは複数種を混合して用いることが可能である。

窒素系難燃剤としては、例えばメラミン、アルキル基又は芳香族置換メラミン、メラミンシアヌレート、イソシアヌレート、メラミンフォスフェート、トリアジン、グアニジン化合物、尿素、各種シアヌール酸誘導体、フォスファゼン化合物等が挙げられ、これらのうちの何れか一種若しくは複数種を混合して用いることが可能である。

ほう素系難燃剤としては、例えばほう素酸亜鉛、メタほう素酸亜鉛、メタほう酸バリウム等が挙げられ、これらのうちの何れか一種若しくは複数種を混合して用いることが可能である。

金属塩系難燃剤としては、例えばパーフルオロアルカンスルホン酸、アルキルベンゼンスルホン酸、ハロゲン化アルキルベンゼンスルホン酸、アルキルスルホン酸、ナフタレンスルホン酸等のアルカリ金属塩やアルカリ土類金属塩等が挙げられ、これらのうちの何れか一種若しくは複数種を混合して用いることが可能である。

無機系難燃剤としては、例えば水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、水酸化

バリウム、水酸化カルシウム、ドロマイト、ハイドロタルサイト、塩基性炭酸マグネシウム、水素化ジルコニウム、酸化スズの水和物等の無機金属化合物の水和物、酸化アルミニウム、酸化鉄、酸化チタン、酸化マンガン、酸化マグネシウム、酸化ジルコニウム、酸化亜鉛、酸化モリブデン、酸化コバルト、酸化ビスマス、酸化クロム、酸化スズ、酸化ニッケル、酸化銅、酸化タングステン等の金属酸化物、アルミニウム、鉄、銅、ニッケル、チタン、マンガン、スズ、亜鉛、モリブデン、コバルト、ビスマス、クロム、タングステン、アンチモン等の金属粉、炭酸亜鉛、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム、炭酸バリウム等の炭酸塩等が挙げられ、これらのうちの何れか一種若しくは複数種を混合して用いることが可能である。

そして、無機系難燃剤の中でも、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、マグネシウムの含水ケイ酸塩であるタルク、塩基性炭酸マグネシウム、マイカ、ハイドロサルサイト、アルミ等が難燃性や経済性の観点から好適である。なお、使用済みとなった回収材や工場内で排出された端材等を無機系難燃剤として用いることができる。

珪素系難燃剤としては、例えばポリオルガノシロキサン樹脂(シリコーン、有機シリケート等)、シリカ等が挙げられ、これらのうちの何れか一種若しくは複数種を混合して用いることが可能である。そして、ポリオルガノシロキサン樹脂としては、例えばポリメチルエチルシロキサン樹脂、ポリジメチルシロキサン樹脂、ポリメチルフェニルシロキサン樹脂、ポリジフェニルシロキサン樹脂、ポリジエチルシロキサン樹脂、ポリエチルフェニルシロキサン樹脂やこれら混合物等を挙げることができる。

これらポリオルガノシロキサン樹脂のアルキル基部分には、例えばアルキル基、アルコキシ基、水酸基、アミノ基、カルボキシル基、シラノール基、メルカプト基、エポキシ基、ビニル基、アリールオキシ基、ポリオキシアルキレン基、水素基、ハロゲン等の官能基が含有されていてもよく、特にアルキル基、アルコキシ基、水酸基、ビニル基等が含有されることが好ましい。

そして、ポリオルガノシロキサン樹脂としては、その平均分子量が100以上、好ましくは500〜5000000の範囲であり、その形態については、例えばオイル状、ワニス状、ガム状、粉末状、ペレット状の何れであつてもよい。また、シリカについては、炭化水素系化合物のシランカップリング剤で表面処理されたものが好適である。

以上で説明した従来公知の難燃剤は、その種類や必要とされる難燃性のレベルや被難燃樹脂の種類によって異なるが、その含有量は、通常、被難燃樹脂に対して0.001重量%〜50重量%の範囲であり、好ましくは0.01重量%〜30重量%の範囲であり、さらに好ましくは0.1重量%〜10重量%の範囲である。

また、難燃性樹脂組成物においては、上述した難燃剤の他に、機械的強度の向上や、さらなる難燃性の向上を図る目的で、例えば従来公知の無機充填剤等を添加させることもできる。

従来公知の無機充填剤としては、例えば結晶性シリカ、熔融シリカ、アルミナ、マグネシア、タルク、マイカ、カオリン、クレー、珪藻土、ケイ酸カルシウム、酸化チタン、ガラス繊維、弗化カルシウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、磷酸カルシウム、炭素繊維、カーボンナノチューブ、チタン酸カリウム繊維等が挙げられ、これらのうちの何れか一種若しくは複数種を混合して用いることが可能である。これらの無機充填剤の中でも、タルク、マイカ、カーボン、ガラス、カーボンナノチューブを用いることが好ましい。

無機充填剤は、難燃性樹脂組成物に対して0.1重量%〜90重量%の範囲、好ましくは0.5重量%〜50重量%の範囲、さらに好ましくは1重量%〜30重量%の範囲で含有されている。

無機充填剤の含有量が0.1重量%より少なくなると、難燃性樹脂組成物の剛性や難燃性の改善効果が低くなる。一方、無機充填剤の含有量が90重量%より多くなると、難燃性樹脂組成物を射出成形する際に熔融した難燃性樹脂組成物の流動性が低下したり、機械的強度が低下したりするといった不具合が起こる虞がある。

さらに、難燃性樹脂組成物においては、上述した難燃剤の他に、燃焼時のドリップ現象を抑制する目的で、例えばフルオロオレフィン樹脂等を添加させることもできる。

ドリップ現象を抑制できるフルオロオレフィン樹脂としては、例えばジフルオロエチレン重合体、テトラフルオロエチレン重合体、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、テトラフルオロエチレン-エチレン系モノマーとの共重合体等が挙げられ、これらのうちの何れか一種若しくは複数種を混合して用いることが可能である。

これらのフルオロオレフィン樹脂の中でも、特にテトラフルオロエチレン重合体等を用いることが好ましく、その平均分子量は50000以上であり、好ましくは100000〜20000000の範囲である。なお、フルオロオレフィン樹脂としては、フィブリル形成能を有するものがより好ましい。

フルオロオレフィン樹脂は、難燃性樹脂組成物に対して0.001重量%〜5重量%の範囲、好ましくは0.005重量%〜2重量%の範囲、さらに好ましくは0.01重量%〜0.5重量%の範囲で含有されている。

フルオロオレフィン樹脂の含有量が0.001重量%より少なくなると、ドリップ現象を抑制させることが困難になる。一方、フルオロオレフィン樹脂の含有量が5重量%より多くなると、ドリップ現象を抑制できる効果が飽和し、コスト高になったり、機械的強度が低下したりするといった不具合が起こる虞がある。

さらにまた、難燃性樹脂組成物においては、上述した難燃剤の他に、射出成形性、耐衝撃性、外観、耐熱性、耐候性、剛性等の改善を目的で、例えば酸化防止剤(フェノール系、リン系、硫黄系)、帯電防止剤、紫外線吸収剤、光安定化剤、可塑剤、相溶化剤、着色剤(顔料、染料)、抗菌剤、加水分解防止剤、表面処理剤等を添加させることもできる。

そして、以上で説明した難燃性樹脂組成物は、難燃剤、被難燃樹脂、及びその他の添加剤等を、例えばタンブラー、リブレNDER、ミキサー、押出機、コニーダ等といった混練装置にて略均一に分散させた後に、射出成形、射出圧縮成形、押出成形、ブロー成形、真空成形、プレス成形、発泡成形、超臨界成形等といった成形法により所定の形状に成形された状態で得られる。

そして、難燃性樹脂組成物からなる成形品は、例えば家電製品、自動車、情報機器、事務機器、電話機、文房具、家具、繊維等の各種製品の難燃性が付与された筐体や部品材として、種々の分野で用いられる。

次に、上述した本発明を実証するための実施例、及び実施例に対して比較するための比較例について説明する。

先ず、実施例及び比較例に含有される難燃剤として実施サンプル及び比較サンプルを作製した。

〈実施サンプル4〉

実施サンプル4を作製する際は、先ず、芳香族ポリマーとして重量平均分子量が250000(検量線GPC測定にて測定。)のスチレンホモポリマー2.6gを、1,2-ジクロロエタン23.4gを注入した丸底フラスコに投入し、50℃に加熱して溶解させ、ポリマー溶液を調製した。次に、98%硫酸0.5gと無水酢酸0.6gとの混合液をポリマー溶液に10分かけて滴下し、滴下後4時間熟成することで芳香族ポリマーに対してスルホン化処理を行った。次に、沸騰した純水に反応液を注入して溶剤分を取り除き、得られた固体を温純水で3回洗浄した後に、減圧乾燥を行い乾燥した固体を得た。

このとき、得られた固体について、燃焼フラスコ法による元素分析を行ったところ、得られた難燃剤中に含まれる硫黄成分は3.9重量%(スルホン酸基導入率:14モル%)であった。

次に、乾燥した固体を水酸化カリウムで中和した後に、再び乾燥することで、難燃剤を作製した。すなわち、実施サンプル4は、重量平均分子量が250000の芳香族ポリマーにスルホン酸塩基を導入したものである。

〈実施サンプル5〉

実施サンプル5を作製する際は、先ず、芳香族ポリマーとして使用済み8mmカセット透明窓材を粉碎し、83メッシュパスの粉末状となった重量平均分子量が120000(検量線GPC測定にて測定。)のアクリロニトリル-スチレン共重合樹脂(アクリロニトリル単位:43モル%、スチレン単位:57モル%)3gを丸底フラスコに投入し、そのまま攪拌した状態で発煙硫酸4gから発生する SO_3 ガスを室温下で4時間かけて吹き込むことで芳香族ポリマーに対してスルホン化処理を行った。次に、フラスコ中にエアを送り込むことで丸底フラスコから残留 SO_3 ガスを除去し、固体は3回水洗した後に乾燥した。

このとき、得られた固体について、燃焼フラスコ法による元素分析を行ったところ、得られた難燃剤中に含まれる硫黄成分は2.1重量%(スルホン酸基導入率:9.4モル%)であった。

次に、乾燥した固体を水酸化ナトリウムで中和した後に、再び乾燥することで、淡黄色固体からなる難燃剤を作製した。すなわち、実施サンプル5は、重量平均分子量

が120000の芳香族ポリマーにスルホン酸塩基を導入したものである。

〈実施サンプル6〉

実施サンプル6では、難燃剤として重量平均分子量が70000のポリスチレンスルホン酸ソーダ(硫黄成分:14.1重量%)を用いる。

〈実施サンプル7〉

実施サンプル7では、難燃剤として重量平均分子量が500000のポリスチレンスルホン酸ソーダ(硫黄成分:13.9重量%)を用いる。

〈実施サンプル8〉

実施サンプル8では、芳香族ポリマーとして工場で排出されたMDディスク回収品を粉碎し、83メッシュパスの粉末状となった重量平均分子量が31000(検量線GPC測定にて測定。)のポリカーボネートを用いたこと以外は、上述した実施サンプル5と同様にして白色固体からなる難燃剤を得た。すなわち、実施サンプル8は、重量平均分子量が31000の芳香族ポリマーにスルホン酸塩基を導入したものである。そして、得られた難燃剤を上述した実施サンプル4と同様にして、難燃剤中に含有される硫黄成分を測定したところ、硫黄成分は0.31重量%であった。

〈実施サンプル9〉

実施サンプル9では、芳香族ポリマーとしてパウダ状で重量平均分子量が50000(検量線GPC測定にて測定。)のポリ(2,6-ジメチル-p-フェニレンオキシド)を用いたこと以外は、上述した実施サンプル5と同様にして茶色固体からなる難燃剤を得た。すなわち、実施サンプル9は、重量平均分子量が50000の芳香族ポリマーにスルホン酸塩基を導入したものである。そして、得られた難燃剤を上述した実施サンプル4と同様にして、難燃剤中に含有される硫黄成分を測定したところ、硫黄成分は2.3重量%であった。

〈比較サンプル4〉

比較サンプル4では、芳香族ポリマーとして重量平均分子量が9000のポリスチレンを用いたこと以外は、上述した実施サンプル4と同様にして難燃剤を得た。すなわち、比較サンプル4は、重量平均分子量が9000の芳香族ポリマーにスルホン酸基を導入したものである。そして、得られた難燃剤を上述した実施サンプル4と同様にして、

難燃剤中の硫黄成分を測定したところ、4.1重量%であった。

〈比較サンプル5〉

比較サンプル5では、芳香族ポリマーとして重量平均分子量が20000のポリスチレンを用いたこと以外は、上述した実施サンプル5と同様にして難燃剤を得た。すなわち、比較サンプル5は、重量平均分子量が20000の芳香族ポリマーにスルホン酸基を導入したものである。そして、得られた難燃剤を上述した実施サンプル4と同様にして、難燃剤中の硫黄成分を測定したところ、2.0重量%であった。

〈比較サンプル6〉

比較サンプル6では、難燃剤として重量平均分子量が18000のポリスチレンスルホン酸ソーダ(硫黄成分:14.0重量%)を用いる。

次に、以上のようにして得られた実施サンプル4〜9及び比較サンプル4〜6、すなわち難燃剤を所定の被難燃樹脂に含有させて実施例及び比較例を作製した。

〈実施例7〉

実施例7では、被難燃樹脂としてポリカーボネート樹脂(ビスフェノールA型)(以下、PCと記す。)を99.8重量部と、難燃剤として実施サンプル4を0.1重量部と、ドリッブ抑制剤としてポリテトラフルオロエチレン(フィブリル形成性)(以下、PTFEと記す。)を0.1重量部とを混合して難燃性樹脂前駆体を調製し、この難燃性樹脂前駆体を押出機に供給して所定の温度で混練し、ペレット化した後、このペレットを射出成形機に投入して所定の温度で射出形成して厚みが1.5mmの難燃性樹脂組成物からなる短冊状の試験片を形成した。

〈実施例8〉

実施例8では、被難燃樹脂としてPCを99.8重量部と、難燃剤として実施サンプル5を0.1重量部と、ドリッブ抑制剤としてPTFEを0.1重量部とを混合して難燃性樹脂前駆体を調製したこと以外は、上述した実施例1と同様にして短冊状の試験片を形成した。

〈実施例9〉

実施例9では、被難燃樹脂としてPCを99.4重量部と、難燃剤として実施サンプル6を0.5重量部と、ドリッブ抑制剤としてPTFEを0.1重量部とを混合して難燃性樹脂

前駆体を調製したこと以外は、上述した実施例7と同様にして短冊状の試験片を形成した。

〈実施例10〉

実施例10では、被難燃樹脂としてPCを99.4重量部と、難燃剤として実施サンプル7を0.5重量部と、ドリップ抑制剤としてPTFEを0.1重量部とを混合して難燃性樹脂前駆体を調製したこと以外は、上述した実施例7と同様にして短冊状の試験片を形成した。

〈実施例11〉

実施例11では、被難燃樹脂としてPCを99.85重量部と、難燃剤として実施サンプル8を0.05重量部と、ドリップ抑制剤としてPTFEを0.1重量部とを混合して難燃性樹脂前駆体を調製したこと以外は、上述した実施例7と同様にして短冊状の試験片を形成した。

〈実施例12〉

実施例12では、被難燃樹脂としてPC84重量部及びアクリロニトリル／ブタジエン／スチレン共重合樹脂(アクリロニトリル／ポリブタジエン／スチレン＝24／20／56:重量比)(以下、ABS樹脂と記す。)15重量部と、難燃剤として実施サンプル5を0.4重量部と、その他の難燃剤である珪素系難燃剤としてポリメチルフェニルシロキサン(以下、SIと記す。)を0.4重量部と、ドリップ抑制剤としてPTFEを0.2重量部とを混合して難燃性樹脂前駆体を調製したこと以外は、上述した実施例7と同様にして短冊状の試験片を形成した。

〈実施例13〉

実施例13では、被難燃樹脂としてPC89重量部及びゴム変性ポリスチレン(ポリブタジエン／ポリスチレン＝10／90:重量比)(以下、HIPS樹脂と記す。)10重量部と、難燃剤として実施サンプル5を0.5重量部と、その他の難燃剤としてSIを0.3重量部と、ドリップ抑制剤としてPTFEを0.2重量部とを混合して難燃性樹脂前駆体を調製したこと以外は、上述した実施例7と同様にして短冊状の試験片を形成した。

〈実施例14〉

実施例14では、被難燃樹脂としてPC84重量部及びポリエチレンテレフタレート(以

下、PETと記す。)15重量部と、難燃剤として実施サンプル4を0.4重量部と、その他の難燃剤であるSIを0.4重量部と、ドリップ抑制剤としてPTFEを0.2重量部とを混合して難燃性樹脂前駆体を調製したこと以外は、上述した実施例7と同様にして短冊状の試験片を形成した。

〈実施例15〉

実施例15では、被難燃樹脂としてPC49重量部及びポリ乳酸(以下、PLAと記す。)50重量部と、難燃剤として実施サンプル8を0.3重量部と、その他の難燃剤であるSIを0.4重量部と、ドリップ抑制剤としてPTFEを0.3重量部とを混合して難燃性樹脂前駆体を調製したこと以外は、上述した実施例7と同様にして短冊状の試験片を形成した。

〈実施例16〉

実施例16では、被難燃樹脂としてPC89重量部及びHIPS樹脂10重量部と、難燃剤として実施サンプル9を0.3重量部と、その他の難燃剤としてSIを0.4重量部と、ドリップ抑制剤としてPTFEを0.3重量部とを混合して難燃性樹脂前駆体を調製したこと以外は、上述した実施例7と同様にして短冊状の試験片を形成した。

〈比較例9〉

比較例9では、被難燃樹脂としてPC99.8重量部と、難燃剤として比較サンプル4を0.1重量部と、ドリップ抑制剤としてPTFEを0.1重量部とを混合して難燃性樹脂前駆体を調製したこと以外は、上述した実施例7と同様にして短冊状の試験片を形成した。

〈比較例10〉

比較例10では、被難燃樹脂としてPC99.8重量部と、難燃剤として比較サンプル2を0.1重量部と、ドリップ抑制剤としてPTFEを0.1重量部とを混合して難燃性樹脂前駆体を調製したこと以外は、上述した実施例7と同様にして短冊状の試験片を形成した。

〈比較例11〉

比較例11では、被難燃樹脂としてPC99.4重量部と、難燃剤として比較サンプル6を0.5重量部と、ドリップ抑制剤としてPTFEを0.1重量部とを混合して難燃性樹脂

前駆体を調製したこと以外は、上述した実施例1と同様にして短冊状の試験片を形成した。

〈比較例12〉

比較例12では、被難燃樹脂としてPC84重量部及びABS樹脂15重量部と、難燃剤として比較サンプル1を0.4重量部と、その他の難燃剤であるSIを0.4重量部と、ドリップ抑制剤としてPTFEを0.2重量部とを混合して難燃性樹脂前駆体を調製したこと以外は、上述した実施例7と同様にして短冊状の試験片を形成した。

〈比較例13〉

比較例13では、被難燃樹脂としてPC89重量部及びHIPS樹脂10重量部と、難燃剤として比較サンプル2を0.5重量部と、その他の難燃剤としてSIを0.3重量部と、ドリップ抑制剤としてPTFEを0.2重量部とを混合して難燃性樹脂前駆体を調製したこと以外は、上述した実施例7と同様にして短冊状の試験片を形成した。

〈比較例14〉

比較例14では、被難燃樹脂としてPC84重量部及びPET15重量部と、難燃剤として比較サンプル3を0.4重量部と、その他の難燃剤であるSIを0.4重量部と、ドリップ抑制剤としてPTFEを0.2重量部とを混合して難燃性樹脂前駆体を調製したこと以外は、上述した実施例7と同様にして短冊状の試験片を形成した。

次に、得られた各実施例及び各比較例について、燃焼性試験を行った。

ここでの燃焼性試験は、UL94(アンダーライターズラボラトリー・サブジェクト94)のV-0、V-1、V-2規格に従って垂直燃焼試験を行った。具体的には、各実施例及び各比較例の試験片を各5個ずつ用意し、略垂直状に指示した短冊状試験片に対して下側からバーナ炎をあてて10秒間保ち、その後、バーナ炎を短冊状試験片から離す。炎が消えれば直ちにバーナ炎をさらに10秒間あてた後、バーナ炎を離す。このとき、1回目と2回目の接炎終了後の有炎燃焼持続時間、2回目の接炎終了後の有炎燃焼持続時間及び無炎燃焼持続時間の合計、5本全ての試験片の有炎燃焼時間の合計、燃焼滴下物の有無で判定する。そして、V-0規格は、1回目、2回目ともに10秒以内に、V-1、V-2規格は、1回目、2回目ともに30秒以内に有炎燃焼を終えたときである。また、2回目の有炎燃焼持続時間と無炎燃焼持続時間との合計が

V-0規格は30秒以内、V-1及びV-2規格は60秒以内である。さらに、5本の試験片の有炎燃焼時間の合計がV-0規格は50秒以内、V-1及びV-2規格は250秒以内である。さらにまた、燃焼落下物は、V-2規格のみに許容される。すなわち、UL燃焼試験法(UL94)においては、V-0、V-1、V-2規格の順で難燃性が高くなる。

以下、表2に、各実施例及び各比較例における燃焼性試験について評価した結果を示す。

[表2]

	被難燃樹脂 (重量%)					難燃剤			難燃剤(IS) (重量%)	トリップ 抑制剤 (重量%)	燃焼性 試験 (UL94)
	PC	ABS	HIPS	PET	PLA	種類	含有量 (重量%)	芳香族ポリマー の分子量			
実施例 7	99.8	—	—	—	—	実施 sp4	0.1	250000	—	0.1	V-0 規格/合格
実施例 8	99.8	—	—	—	—	実施 sp5	0.1	120000	—	0.1	V-0 規格/合格
実施例 9	99.4	—	—	—	—	実施 sp6	0.5	70000	—	0.1	V-0 規格/合格
実施例 10	99.4	—	—	—	—	実施 sp7	0.5	500000	—	0.1	V-0 規格/合格
実施例 11	99.85	—	—	—	—	実施 sp8	0.05	31000	—	0.1	V-0 規格/合格
実施例 12	84.0	15	—	—	—	実施 sp5	0.4	120000	0.4	0.2	V-0 規格/合格
実施例 13	89.0	—	10	—	—	実施 sp4	0.5	250000	0.3	0.2	V-0 規格/合格
実施例 14	84.0	—	—	15	—	実施 sp8	0.4	31000	0.4	0.2	V-1 規格/合格
実施例 15	49.0	—	—	—	50	実施 sp5	0.3	250000	0.4	0.3	V-1 規格/合格
実施例 16	89.0	—	10	—	—	実施 sp9	0.3	50000	0.4	0.3	V-0 規格/合格
比較例 9	99.8	—	—	—	—	比較 sp4	0.1	9000	—	0.1	V-1 規格/不合格
比較例 10	99.8	—	—	—	—	比較 sp5	0.1	20000	—	0.1	V-1 規格/不合格
比較例 11	99.4	—	—	—	—	比較 sp9	0.5	18000	—	0.1	V-1 規格/不合格
比較例 12	84	15	—	—	—	比較 sp7	0.4	9000	0.4	0.2	V-2 規格/不合格
比較例 13	89	—	10	—	—	比較 sp4	0.5	20000	0.3	0.2	V-2 規格/不合格
比較例 14	84	—	—	15	—	比較 sp5	0.4	18000	0.4	0.2	V-2 規格/不合格

表2に示す評価結果から、重量平均分子量が31000～500000の範囲にある芳香族ポリマーにスルホン酸基が導入させた難燃剤を含有する実施例7～実施例16は、重量平均分子量が9000～20000の範囲にある芳香族ポリマーにスルホン酸基が

導入させた難燃剤を含有する比較例9ー比較例14に比べ、難燃性が優れていることがわかる。

各比較例では、燃え易いものと燃えにくいもののが発生した。これは、各比較例において、難燃剤が難燃性樹脂組成物中に略均一に分散されていない、すなわち難燃剤の被難燃樹脂に対する相溶性が低下しているからである。

これらに対し、各実施例では、重量平均分子量が31000ー500000の範囲にある芳香族ポリマーにスルホン酸基を導入した難燃剤を用いることで、難燃剤の被難燃樹脂に対する相溶性が高められ、難燃剤が難燃性樹脂組成物中に略均一に分散されて適切に難燃性が付与される。

また、表2に示す評価結果から、各実施例は、難燃剤を被難燃樹脂に少量加えることで難燃性が効果的に付与されていることがわかる。

以上ことから、難燃性樹脂組成物を作製するに際して、重量平均分子量が31000ー500000の範囲にある芳香族ポリマーにスルホン酸基が導入されたものを難燃剤として被難燃樹脂に含有させることは、難燃性が適切に付与された優れた難燃性樹脂組成物を得る上で大変重要であることがわかる。

次に、本発明を適用した難燃剤及びこの難燃剤を用いた難燃性樹脂組成物のさらに他の実施の形態を説明する。

本実施の形態の難燃性樹脂組成物は、上述した難燃性樹脂組成物と同様に、例えば家電製品や自動車製品、事務機器、文具、雑貨、建材、繊維等に用いられる樹脂材料であり、被難燃樹脂である樹脂組成物に難燃剤が含有されることで難燃性が付与されたものである。

難燃性樹脂組成物に含有される難燃剤は、芳香族骨格を有するモノマー単位を1モル%ー100モル%の範囲で含有する芳香族ポリマーに、所定量のスルホン酸基及び／又はスルホン酸塩基が導入されたものである。そして、難燃剤に含有される芳香族ポリマーは、芳香族骨格を側鎖に有していても、主鎖に有していてもどちらでもよい。

具体的に、側鎖に芳香族骨格を有する芳香族ポリマーとしては、例えばポリスチレン(PS)、ハイインパクトポリスチレン(HIPS:スチレンーブタジエン共重合体)、アクリ

ロニトリル-スチレン共重合体(AS)、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン共重合体(ABS)、アクリロニトリル-塩素化ポリエチレン-スチレン樹脂(ACS)、アクリロニトリル-スチレン-アクリレート共重合体(ASA)、アクリロニトリル-エチレン-プロピレン-ゴム-スチレン共重合体(AES)、アクリロニトリル-エチレン-プロピレン-ジエン-スチレン樹脂(AEPDMS)等を挙げることができ、これらのうち何れか一種若しくは複数種を混合して用いることができる。

そして、上述した側鎖に芳香族骨格を有する芳香族ポリマーの重量平均分子量は、10,000～10,000,000の範囲であり、好ましくは50,000～1,000,000の範囲であり、さらに好ましくは10,000～500,000の範囲である。

側鎖に芳香族骨格を有する芳香族ポリマーにおいては、重量平均分子量が10,000～10,000,000の範囲から外れる場合、被難燃樹脂に略均一に難燃剤を分散させることが困難、すなわち相溶性が低下し、難燃性樹脂組成物に対して適切に難燃性を付与することができなくなる。

また、主鎖に芳香族骨格を有する芳香族ポリマーとしては、例えばポリカーボネート(PC)、ポリフェニレンオキシド(PPO)、ポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリブチレンテレフタレート(PBT)、ポリスルホン(PSF)等を挙げることができ、これらのうち何れか一種若しくは複数種を混合して用いることができる。また、これらの主鎖に芳香族骨格を有する芳香族ポリマーは、他の樹脂等を混合した混合物(アロイ)として用いてよい。具体的に、他の樹脂とのアロイとしては、例えばABS/PCアロイ、PS/PCアロイ、AS/PCアロイ、HIPS/PCアロイ、PET/PCアロイ、PBT/PCアロイ、PVC/PCアロイ、PLA(ポリ乳酸)/PCアロイ、PPO/PCアロイ、PS/PPOアロイ、HIPS/PPOアロイ、ABS/PETアロイ、PET/PBTアロイ等の少なくとも1種類以上を挙げることができる。

芳香族ポリマーにおいて、芳香族骨格を有するモノマー単位の含有量は、1モル%～100モル%の範囲であり、好ましくは30モル%～100モル%の範囲であり、さらに好ましくは40モル%～100モル%である。

芳香族骨格を有するモノマー単位が1モル%より少ないと、被難燃樹脂に難燃剤を略均一に分散させることが困難になったり、芳香族ポリマーに対するスルホン酸基及

び／又はスルホン酸塩基の導入率が低くなったりすることから、難燃性樹脂組成物に対して適切に難燃性を付与することができなくなる。

芳香族ポリマーを構成する芳香族骨格としては、例えば芳香族炭化水素、芳香族エステル、芳香族エーテル(フェノール類)、芳香族チオエーテル(チオフェノール類)、芳香族アミド、芳香族イミド、芳香族アミドイミド、芳香族エーテルイミド、芳香族サルホン、芳香族エーテルサルホンが代表的で、ベンゼン、ナフタレン、アントラセン、フェナントレン、コロネン等の環状構造を有するものが挙げられる。そして、これら芳香族骨格の中では、ベンゼン環やアルキルベンゼン環構造が最も一般的である。

芳香族ポリマーに含有される芳香族骨格以外のモノマー単位としては、特に限定はないが、例えばアクリロニトリル、ブタジエン、イソプレン、ペンタジエン、シクロペンタジエン、エチレン、プロピレン、ブテン、イソブチレン、塩化ビニル、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン、ビニルナフタレン、アクリル酸、アクリル酸エステル、メタクリル酸、メタクリル酸エステル、マレイン酸、フマル酸、エチレングリコール等が挙げられ、これらのうちの何れか一種若しくは複数種を用いる。

また、芳香族ポリマーには、例えば使用済みとなった回収材や工場内で排出された端材を用いることもできる。すなわち、回収材を原料として使用することで、低コスト化を図ることができる。

上述した芳香族ポリマーにスルホン酸基及び／又はスルホン酸塩基を所定量導入することで、被難燃樹脂に含有させた際に高い難燃性を付与できる難燃剤が得られる。そして、芳香族ポリマーにスルホン酸基及び／又はスルホン酸塩基を導入する方法としては、例えば芳香族ポリマーを所定量のスルホン化剤でスルホン化処理する方法がある。

この場合に芳香族ポリマーをスルホン化処理するのに用いるスルホン化剤としては、例えば含有する水分が3重量%未満のものが望ましい。具体的に、スルホン化剤としては、例えば無水硫酸、発煙硫酸、クロルスルホン酸、ポリアルキルベンゼンスルホン酸類等を挙げることができ、これらのうち何れか一種若しくは複数種を混合して用いる。また、スルホン化剤としては、例えばアルキル燐酸エステルやジオキサン等のルイス塩基との錯体物も用いることができる。

スルホン化剤として96重量%の濃硫酸等を用いた場合、芳香族ポリマーをスルホン化させて難燃剤を製造する際に、ポリマー中のシアノ基が加水分解されて吸水効果の高いアミド基やカルボキシル基に転換され、これらアミド基やカルボキシル基を含有する難燃剤が生成される。このようなアミド基やカルボキシル基等を多量に含んだ難燃剤を用いると、難燃性樹脂組成物に対して高い難燃性を付与することはできるものの、時間経過とともに外部から水分を吸収して、難燃性樹脂組成物が変色して外観を損なわせたり、樹脂の機械的強度を劣化させたりするといった不具合の原因になる虞がある。具体的に、特開2001-2941号公報等で提案されているスルホン酸塩型の難燃剤はこの類である。

以上のことを考慮すると、芳香族ポリマーにスルホン化処理を施す方法としては、例えば芳香族ポリマーを有機溶剤(塩素系溶剤)に溶解した状態の溶液に、所定のスルホン化剤を所定量添加して反応させる方法がある。この他にも、例えば有機溶媒中に粉末状の芳香族ポリマーを分散させた状態(非溶解状態)の分散溶液に、所定のスルホン化剤を所定量添加して反応させる方法がある。さらには、例えば芳香族ポリマーをスルホン化剤に直接投入して反応させる方法や、粉末状の芳香族ポリマーにスルホン化ガス、具体的には無水硫酸(SO_3)ガスを直接吹きかけて反応させる方法等もある。これらの方法の中でも、有機溶剤を使用しない粉末状の芳香族ポリマーにスルホン化ガスを直接吹き付けて反応させる方法がより好ましい。

そして、芳香族ポリマーには、例えばスルホン酸基($-\text{SO}_3\text{H}$)の状態、スルホン酸塩基の状態、アンモニアやアミン化合物で中和された状態で導入される。具体的に、スルホン酸塩基としては、例えば、スルホン酸Na塩基、スルホン酸K塩基、スルホン酸Li塩基、スルホン酸Ca塩基、スルホン酸Mg塩基、スルホン酸Al塩基、スルホン酸Zn塩基、スルホン酸Sb塩基、スルホン酸Sn塩基等を上げることができる。

なお、難燃剤においては、芳香族ポリマーに、スルホン酸基よりスルホン酸塩基で導入された方が、難燃性樹脂組成物に対してより高い難燃性を付与することができる。これらの中でも、スルホン酸Na塩、スルホン酸K塩、スルホン酸Ca塩等が好適である。

また、芳香族ポリマーに対するスルホン酸基及び／又はスルホン酸塩基の導入率

は、スルホン化剤の添加量や、スルホン化剤を反応させる時間や、反応温度や、ルイス塩基の種類や量等で調整することができる。これらの方法の中でも、スルホン化剤の添加量、スルホン化剤と反応させる時間、反応温度等で調整することがより好ましい。

具体的には、芳香族ポリマーに対するスルホン酸基及び／又はスルホン酸塩基の導入率は0.01モル％～14.9モル％の範囲であり、好ましくは0.05モル％～12モル％の範囲であり、さらに好ましくは1モル％～10モル％の範囲である。

芳香族ポリマーに対するスルホン酸基及び／又はスルホン酸塩基の導入率が0.01モル％より低いと、難燃性樹脂組成物に対して難燃性を付与することが困難になる。一方、芳香族ポリマーに対するスルホン酸基及び／又はスルホン酸塩基の導入率が14.9モル％より多いと、樹脂組成物との相溶性が低下したり、時間経過と共に難燃性樹脂組成物の機械的強度が劣化したりする虞がある。

芳香族ポリマーに対するスルホン酸基及び／又はスルホン酸塩基の導入率は、例えばスルホン化処理された芳香族ポリマー中に含有される硫黄(S)成分を燃焼フラスコ法等によって定量分析することで容易に求めることができる。そして、芳香族ポリマーに導入されるスルホン酸基及び／又はスルホン酸塩基の導入率を芳香族ポリマー中に含有される硫黄成分を目安にした場合、芳香族ポリマー中に含有される硫黄成分は、芳香族ポリマーの種類等によっても異なるが、通常、0.001重量％～4.1重量％の範囲であり、好ましくは0.005重量％～2.5重量％の範囲である。

以上で説明した難燃剤が含有されることで難燃性が付与される樹脂組成物、すなわち難燃性樹脂組成物の原料となる被難燃樹脂としては、例えばポリカーボネート(PC)、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン共重合体(ABS)、ポリスチレン(PS)、アクリロニトリル-スチレン共重合体(AS)、ポリ塩化ビニル(PVC)、ポリフェニレンオキシド(PPO)、ポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリエチレンブチレート(PBT)、ポリスルホン(PSF)、熱可塑性エラストマー(TPE)、ポリブタジエン(PB)、ポリイソプレン(PI)、ニトリルゴム(アクリロニトリル-ブタジエンラバー)、ナイロン、ポリ乳酸(PLA)等を挙げることができ、これらのうち何れか1種類以上を5重量％以上含有している樹脂組成物を用いる。すなわち、これらの被難燃樹脂は、1種類で用いてもよいし、複数

種を混合した混合物(アロイ)として用いてよい。

上述した難燃剤が含有されることで特に効果的に難燃性が付与される被難燃樹脂としては、例えばPC、ABS、(HI)PS、AS、PPO、PBT、PET、PVC、PLA、ABS/PCアロイ、PS/PCアロイ、AS/PCアロイ、HIPS/PCアロイ、PET/PCアロイ、PBT/PCアロイ、PVC/PCアロイ、PLA(ポリ乳酸)/PCアロイ、PPO/PCアロイ、PS/PP Oアロイ、HIPS/PPOアロイ、ABS/PETアロイ、PET/PBTアロイ等の少なくとも1種類以上の樹脂を挙げることができる。

このように、芳香族ポリマーにスルホン酸基及び/又はスルホン酸塩基が0.01モル%〜14.9モル%の範囲で導入されたものを難燃剤として用いることで、難燃性を付与できる被難燃性樹脂の種類を多くできる。

そして、被難燃樹脂には、上述した難燃剤と同様、例えば使用済みとなった回収材や工場内で排出された端材を用いることもできる。すなわち、回収樹脂を原料として使用することで低コスト化を図ることができる。

以上のような構成の難燃性樹脂組成物においては、スルホン酸基及び/又はスルホン酸塩基が0.01モル%〜14.9モル%の範囲で導入された芳香族ポリマーを難燃剤として用いることから、被難燃樹脂に対する難燃剤の相溶性が高められ、難燃性を適切に付与することができる。

また、この難燃性樹脂組成物においては、含有される難燃剤が、芳香族ポリマーを水分量3重量%未満のスルホン化剤でスルホン化処理されることで得られたものであり、難燃剤中に吸水効果の高いアミド基やカルボキシル基が導入されることが抑えられることから、長期保存中に大気中の水分を吸って変色して外観を損ねたり、機械的強度が低下したりするといった不具合を抑制できる。

さらにまた、難燃性樹脂組成物においては、被難燃樹脂に対して難燃剤の含有量は0.001重量%〜10重量%の範囲であり、好ましくは0.005重量%〜5重量%の範囲であり、さらに好ましくは0.01重量%〜3重量%の範囲である。

被難燃樹脂に対する難燃剤の含有量が0.001重量%より少なくなると、難燃性樹脂組成物に対して難燃性を効果的に付与することが困難になる。一方、被難燃樹脂に対する難燃剤の含有量が10重量%より多くなると、被難燃性樹脂組成物が逆に燃

焼し易くなる。

すなわち、この難燃剤は、被難燃樹脂に少量加えることで難燃性が効果的に付与された難燃性樹脂組成物を得ることができるものである。

以上で説明した難燃性樹脂組成物においては、上述した難燃剤の他に、さらに難燃性を高める目的で、例えば従来公知の難燃剤等を添加させることもできる。

従来公知の難燃剤としては、例えば有機リン酸エステル系難燃剤、ハロゲン化リン酸エステル系難燃剤、無機リン系難燃剤、ハロゲン化ビスフェノール系難燃剤、ハロゲン化合物系難燃剤、アンチモン系難燃剤、窒素系難燃剤、ほう素系難燃剤、金属塩系難燃剤、無機系難燃剤、珪素系難燃剤等が挙げられ、これらのうちの何れか一種若しくは複数種を混合して用いることが可能である。

具体的に、有機リン酸エステル系難燃剤としては、例えばトリフェニルフォスフェート、メチルネオベンジルフォスフェート、ペンタエリスリトールジエチルジフォスフェート、メチルネオペンチルフォスフェート、フェニルネオペンチルフォスフェート、ペンタエリスリトールジフェニルジフォスフェート、ジシクロペンチルハイポジフォスフェート、ジネオペンチルハイポフォスファイト、フェニルピロカテコールフォスファイト、エチルピロカテコールフォスフェート、ジピロカテコールハイポジフォスフェート等が挙げられ、これらのうちの何れか一種若しくは複数種を混合して用いることが可能である。

ハロゲン化リン酸エステル系難燃剤としては、例えばトリス(β -クロロエチル)ホスフェート、トリス(ジクロロプロピル)ホスフェート、トリス(β -ブromoエチル)ホスフェート、トリス(ジブromoプロピル)ホスフェート、トリス(クロロプロピル)ホスフェート、トリス(ジブromoフェニル)ホスフェート、トリス(トリブromoフェニル)ホスフェート、トリス(トリブromoネオペンチル)ホスフェート、縮合型ポリホスフェート、縮合型ポリホフホネート等が挙げられ、これらのうちの何れか一種若しくは複数種を混合して用いることが可能である。

無機リン系難燃剤としては、例えば赤燐、無機系リン酸塩等が挙げられ、これらのうちの一種若しくは両方を混合して用いることが可能である。

ハロゲン化ビスフェノール系難燃剤としては、例えばテトラブromoビスフェノールA及びこのオリゴマー、ビス(ブromoエチルエーテル)テトラブromoビスフェノールA等が挙

げられ、これらのうちの何れか一種若しくは複数種を混合して用いることが可能である。

ハロゲン化合物系難燃剤としては、デカブロモジフェニルエーテル、ヘキサブロモベンゼン、ヘキサブロモシクロデカン、テトラブロモ無水フタル酸、(テトラブロビスモフェノール)エポキシオリゴマー、ヘキサブロモビフェニルエーテル、トリブロモフェノール、ジブロモクレジルグリシジルエーテル、デカブロモジフェニルオキシド、ハロゲン化ポリカーボネート、ハロゲン化ポリカーボネート共重合体、ハロゲン化ポリスチレン、ハロゲン化ポリオレフィン、塩素化パラフィン、パークロシクロデカン等を挙げられ、これらのうち何れか1種類若しくは複数種を混合して用いることが可能である。

アンチモン系難燃剤としては、例えば三酸化アンチモン、四酸化アンチモン、五酸化アンチモン、アンチモン酸ソーダ等が挙げられ、これらのうちの何れか一種若しくは複数種を混合して用いることが可能である。

窒素系難燃剤としては、例えばメラミン、アルキル基又は芳香族置換メラミン、メラミンシアヌレート、イソシアヌレート、メラミンフォスフェート、トリアジン、グアニジン化合物、尿素、各種シアヌール酸誘導体、フォスファゼン化合物等が挙げられ、これらのうちの何れか一種若しくは複数種を混合して用いることが可能である。

ほう素系難燃剤としては、例えばほう素酸亜鉛、メタほう素酸亜鉛、メタほう酸バリウム等が挙げられ、これらのうちの何れか一種若しくは複数種を混合して用いることが可能である。

金属塩系難燃剤としては、例えばパーフルオロアルカンスルホン酸、アルキルベンゼンスルホン酸、ハロゲン化アルキルベンゼンスルホン酸、アルキルスルホン酸、ナフトレンスルホン酸等のアルカリ金属塩やアルカリ土類金属塩等が挙げられ、これらのうちの何れか一種若しくは複数種を混合して用いることが可能である。

無機系難燃剤としては、例えば水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、水酸化バリウム、水酸化カルシウム、ドロマイト、ハイドロタルサイト、塩基性炭酸マグネシウム、水素化ジルコニウム、酸化スズの水和物等の無機金属化合物の水和物、酸化アルミニウム、酸化鉄、酸化チタン、酸化マンガン、酸化マグネシウム、酸化ジルコニウム、酸化亜鉛、酸化モリブデン、酸化コバルト、酸化ビスマス、酸化クロム、酸化スズ、酸

化ニッケル、酸化銅、酸化タングステン等の金属酸化物、アルミニウム、鉄、銅、ニッケル、チタン、マンガン、スズ、亜鉛、モリブデン、コバルト、ビスマス、クロム、タングステン、アンチモン等の金属粉、炭酸亜鉛、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム、炭酸バリウム等の炭酸塩等が挙げられ、これらのうちの何れか一種若しくは複数種を混合して用いることが可能である。

そして、無機系難燃剤の中でも、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、マグネシウムの含水ケイ酸塩であるタルク、塩基性炭酸マグネシウム、マイカ、ハイドロサルサイト、アルミ等が難燃性や経済性の観点から好適である。なお、使用済みとなった回収材や工場内で排出された端材等を無機系難燃剤として用いることができる。

珪素系難燃剤としては、例えばポリオルガノシロキサン樹脂(シリコーン、有機シリケート等)、シリカ等が挙げられ、これらのうちの何れか一種若しくは複数種を混合して用いることが可能である。そして、ポリオルガノシロキサン樹脂としては、例えばポリメチルエチルシロキサン樹脂、ポリジメチルシロキサン樹脂、ポリメチルフェニルシロキサン樹脂、ポリジフェニルシロキサン樹脂、ポリジエチルシロキサン樹脂、ポリエチルフェニルシロキサン樹脂やこれら混合物等を挙げることができる。

これらポリオルガノシロキサン樹脂のアルキル基部分には、例えばアルキル基、アルコキシ基、水酸基、アミノ基、カルボキシル基、シラノール基、メルカプト基、エポキシ基、ビニル基、アリールオキシ基、ポリオキシアルキレン基、水素基、ハロゲン等の官能基が含有されていてもよく、特にアルキル基、アルコキシ基、水酸基、ビニル基等が含有されることが好ましい。

そして、ポリオルガノシロキサン樹脂としては、その平均分子量が100以上、好ましくは500〜5000000の範囲であり、その形態については、例えばオイル状、ワニス状、ガム状、粉末状、ペレット状の何れであつてもよい。また、シリカについては、炭化水素系化合物のシランカップリング剤で表面処理されたものが好適である。

以上で説明した従来公知の難燃剤は、その種類や必要とされる難燃性のレベルや被難燃樹脂の種類によって異なるが、その含有量は、通常、被難燃樹脂に対して0.001重量%〜50重量%の範囲であり、好ましくは0.01重量%〜30重量%の範囲であり、さらに好ましくは0.1重量%〜10重量%の範囲である。

また、難燃性樹脂組成物においては、上述した難燃剤の他に、機械的強度の向上や、さらなる難燃性の向上を図る目的で、例えば従来公知の無機充填剤等を添加させることもできる。

従来公知の無機充填剤としては、例えば結晶性シリカ、熔融シリカ、アルミナ、マグネシア、タルク、マイカ、カオリン、クレー、珪藻土、ケイ酸カルシウム、酸化チタン、ガラス繊維、弗化カルシウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、燐酸カルシウム、炭素繊維、カーボンナノチューブ、チタン酸カリウム繊維等が挙げられ、これらのうちの何れか一種若しくは複数種を混合して用いることが可能である。これらの無機充填剤の中でも、タルク、マイカ、カーボン、ガラス、カーボンナノチューブを用いることが好ましい。

無機充填剤は、難燃性樹脂組成物に対して0.1重量%〜90重量%の範囲、好ましくは0.5重量%〜50重量%の範囲、さらに好ましくは1重量%〜30重量%の範囲で含有されている。

無機充填剤の含有量が0.1重量%より少なくなると、難燃性樹脂組成物の剛性や難燃性の改善効果が低くなる。一方、無機充填剤の含有量が90重量%より多くなると、難燃性樹脂組成物を射出成形する際に熔融した難燃性樹脂組成物の流動性が低下したり、機械的強度が低下したりするといった不具合が起こる虞がある。

さらに、難燃性樹脂組成物においては、上述した難燃剤の他に、燃焼時のドリップ現象を抑制する目的で、例えばフルオロオレフィン樹脂等を添加させることもできる。

ドリップ現象を抑制できるフルオロオレフィン樹脂としては、例えばジフルオロエチレン重合体、テトラフルオロエチレン重合体、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、テトラフルオロエチレン-エチレン系モノマーとの共重合体等が挙げられ、これらのうちの何れか一種若しくは複数種を混合して用いることが可能である。

これらのフルオロオレフィン樹脂の中でも、特にテトラフルオロエチレン重合体等を用いることが好ましく、その平均分子量は50000以上であり、好ましくは100000〜20000000の範囲である。なお、フルオロオレフィン樹脂としては、フィブリル形成能を有するものがより好ましい。

フルオロオレフィン樹脂は、難燃性樹脂組成物に対して0.001重量%〜5重量%の範囲、好ましくは0.005重量%〜2重量%の範囲、さらに好ましくは0.01重量%〜0.5重量%の範囲で含有されている。

フルオロオレフィン樹脂の含有量が0.001重量%より少なくなると、ドリップ現象を抑制させることが困難になる。一方、フルオロオレフィン樹脂の含有量が5重量%より多くなると、ドリップ現象を抑制できる効果が飽和し、コスト高になったり、機械的強度が低下したりするといった不具合が起こる虞がある。

さらにまた、難燃性樹脂組成物においては、上述した難燃剤の他に、射出成形性、耐衝撃性、外観、耐熱性、耐候性、剛性等の改善を目的で、例えば酸化防止剤(フェノール系、リン系、硫黄系)、帯電防止剤、紫外線吸収剤、光安定化剤、可塑剤、相溶化剤、着色剤(顔料、染料)、抗菌剤、加水分解防止剤、表面処理剤等を添加させることもできる。

そして、以上で説明した難燃性樹脂組成物は、難燃剤、被難燃樹脂、及びその他の添加剤等を、例えばタンブラー、リブレンダー、ミキサー、押出機、コニーダ等といった混練装置にて略均一に分散させた後に、射出成形、射出圧縮成形、押出成形、ブロー成形、真空成形、プレス成形、発泡成形、超臨界成形等といった成形法により所定の形状に成形された状態で得られる。

そして、難燃性樹脂組成物からなる成形品は、例えば家電製品、自動車、情報機器、事務機器、電話機、文房具、家具、繊維等の各種製品の難燃性が付与された筐体や部品材として、種々の分野で用いられる。

次に、上述した本発明を実証するための実施例、及び実施例に対して比較するための比較例について説明する。

先ず、実施例及び比較例に含有される難燃剤として実施サンプル及び比較サンプルを作製した。

〈実施サンプル10〉

実施サンプル10を作製する際は、先ず、芳香族ポリマーとしてスチレンホモポリマー(重量平均分子量:28万)2.6gを、1,2-ジクロロエタン23.4gを注入した丸底フラスコに投入して溶解させ、ポリマー溶液を調製した。次に、96%硫酸0.25gと無水

酢酸0.3gとの混合液をポリマー溶液に10分かけて滴下し、滴下後4時間熟成することで芳香族ポリマーに対してスルホン化処理を行った。次に、沸騰した純水に反応液を注入して溶剤分を取り除き、得られた固体を温純水で3回洗浄した後に、減圧乾燥を行い乾燥した固体を得た。

このとき、得られた固体について、燃焼フラスコ法による元素分析を行ったところ、得られた難燃剤中に含まれる硫黄成分からスルホン酸基導入率は8モル%であった。

次に、乾燥した固体を水酸化カリウムで中和した後に、再び乾燥することで、難燃剤を作製した。すなわち、難燃剤としてスルホン酸基が導入された芳香族ポリマーが得られた。

〈実施サンプル11〉

実施サンプル11を作製する際は、先ず、芳香族ポリマーとして使用済み扇風機の羽根を粉碎し、83メッシュパスの粉末状となったアクリロニトリル-スチレン共重合樹脂（アクリロニトリル単位：44モル%、スチレン単位：56モル%）3gを丸底フラスコに投入し、そのまま攪拌した状態で発煙硫酸4gから発生するSO₃ガスを室温下で4時間かけて吹き込むことで芳香族ポリマーに対してスルホン化処理を行った。次に、フラスコ中にエアを送り込むことで丸底フラスコから残留SO₃ガスを取り除き、固体は3回水洗した後に乾燥した。

このとき、得られた固体について、燃焼フラスコ法による元素分析を行ったところ、スルホン酸基導入率は7.2モル%であった。

次に、乾燥した固体を水酸化カリウムで中和した後に、再び乾燥することで、淡黄色固体からなる難燃剤を作製した。すなわち、実施サンプル11も、スルホン酸基が導入された芳香族ポリマーである。

〈実施サンプル12〉

実施サンプル12では、芳香族ポリマーとして使用済み8mmカセットを粉碎し、83メッシュパスの粉末状となったアクリロニトリル-ブタジエン-スチレン共重合樹脂（アクリロニトリル単位：38モル%、スチレン単位：50モル%、ブタジエン単位：12モル%、黒色）を用い、スルホン化処理を行った時間を10分としたこと以外は、上述した実施

サンプル11と同様にして難燃剤を得た。すなわち、実施サンプル12も、スルホン酸基が導入された芳香族ポリマーである。そして、得られた難燃剤を上述した実施サンプル10と同様にして、燃焼フラスコ法による元素分析を行ったところ、スルホン酸基導入率は0.10モル%であった。

〈実施サンプル13〉

実施サンプル13では、芳香族ポリマーとしてポリエチレンテレフタレートを用いたこと以外は、上述した実施サンプル11と同様にして白色固体からなる難燃剤を得た。すなわち、実施サンプル13も、スルホン酸基が導入された芳香族ポリマーである。そして、得られた難燃剤を上述した実施サンプル10と同様にして、燃焼フラスコ法による元素分析を行ったところ、スルホン酸基導入率は0.12モル%であった。

〈実施サンプル14〉

実施サンプル14では、芳香族ポリマーとして工場で排出された透明光学ディスクを粉碎し、83メッシュパスの粉末状となったポリカーボネートを用いたこと以外は、上述した実施サンプル11と同様にして白色固体からなる難燃剤を得た。すなわち、実施サンプル14も、スルホン酸基が導入された芳香族ポリマーである。そして、得られた難燃剤を上述した実施サンプル10と同様にして、燃焼フラスコ法による元素分析を行ったところ、スルホン酸基導入率は2モル%であった。

〈実施サンプル15〉

実施サンプル15では、芳香族ポリマーとしてパウダ状のポリ(2,6-ジメチル-p-フェニレンオキシド)を用いたこと以外は、上述した実施サンプル11と同様にして茶色固体からなる難燃剤を得た。すなわち、実施サンプル15も、スルホン酸基が導入された芳香族ポリマーである。そして、得られた難燃剤を上述した実施サンプル10と同様にして、燃焼フラスコ法による元素分析を行ったところ、スルホン酸基導入率は7.5モル%であった。

〈比較サンプル7〉

比較サンプル7を作製する際は、先ず、芳香族ポリマーとして実施サンプル10で使用するスチレンホモポリマー2gを、1,2-ジクロロエタン18gを注入した丸底フラスコに投入して溶解させ、ポリマー溶液を調製した。次に、1,2-ジクロロエタン15gと、ト

リエチルホスフェート0.6gと、発煙硫酸2.3gとの混合液をポリマー溶液に1.5時間かけて滴下し、滴下後2時間熟成することで芳香族ポリマーに対してスルホン化処理を行った。次に、析出物を取り出し、メタノールに溶解させた後に、ジエチルエーテルにて再沈を行った後に、沈殿物を乾燥して固体を得た。

このとき、得られた固体について、上述した実施サンプル10と同様にして、燃焼フラスコ法による元素分析を行ったところ、難燃剤中に含有されるスルホン酸基導入率は65モル%であった。

次に、乾燥した固体を水酸化カリウムで中和した後に、再び乾燥することで、白色固体からなる難燃剤を作製した。すなわち、難燃剤としてスルホン酸基が65モル%導入された芳香族ポリマーが得られた。

〈比較サンプル8〉

比較サンプル8では、ポリスチレンスルホン酸ナトリウム(重量平均分子量:1.8万)を難燃剤として用いる。そして、この難燃剤を上述した実施サンプル10と同様にして、燃焼フラスコ法による元素分析を行ったところ、スルホン酸基導入率は99モル%であった。

〈比較サンプル9〉

比較サンプル9では、スルホン化処理に用いるスルホン化剤として90重量%の濃硫酸を用い、スルホン化処理を80℃雰囲気下で1時間行ったこと以外は、上述した実施サンプル12と同様にして黒色固体からなる難燃剤を得た。そして、得られた難燃剤を上述した実施サンプル10と同様にして、燃焼フラスコ法による元素分析を行ったところ、スルホン酸基導入率は36モル%であった。難燃剤としてスルホン酸基が36モル%導入された芳香族ポリマーが得られた。

次に、以上のようにして得られた実施サンプル10～15及び比較サンプル7～9、すなわち難燃剤を所定の被難燃樹脂に含有させて実施例及び比較例を作製した。

〈実施例17〉

実施例17では、被難燃樹脂としてポリカーボネート樹脂(ビスフェノールA型)(以下、PCと記す。)を99.8重量部と、難燃剤として実施サンプル10を0.1重量部と、ドリップ抑制剤としてポリテトラフルオロエチレン(フィブリル形成性)(以下、PTFEと記

す。)を0.1重量部とを混合して難燃性樹脂前駆体を調製し、この難燃性樹脂前駆体を押出機に供給して所定の温度で混練し、ペレット化した後、このペレットを射出成形機に投入して所定の温度で射出形成して厚みが1.5mmの難燃性樹脂組成物からなる短冊状の試験片を形成した。

〈実施例18〉

実施例18では、被難燃樹脂としてPCを99.85重量部と、難燃剤として実施サンプル11を0.05重量部と、ドリップ抑制剤としてPTFEを0.1重量部とを混合して難燃性樹脂前駆体を調製したこと以外は、上述した実施例17と同様にして短冊状の試験片を形成した。

〈実施例19〉

実施例19では、被難燃樹脂としてPCを99.85重量部と、難燃剤として実施サンプル14を0.05重量部と、ドリップ抑制剤としてPTFEを0.1重量部とを混合して難燃性樹脂前駆体を調製したこと以外は、上述した実施例17と同様にして短冊状の試験片を形成した。

〈実施例20〉

実施例20では、被難燃樹脂としてPC83.8重量部及びアクリロニトリル-ブタジエン-スチレン共重合樹脂(アクリロニトリル/ポリブタジエン/スチレン=24/20/56:重量比)(以下、ABS樹脂と記す。)15重量部と、難燃剤として実施サンプル12を0.5重量部と、その他の難燃剤である珪素系難燃剤としてポリメチルフェニルシロキサン(以下、SIと記す。)を0.5重量部と、ドリップ抑制剤としてPTFEを0.2重量部とを混合して難燃性樹脂前駆体を調製したこと以外は、上述した実施例17と同様にして短冊状の試験片を形成した。

〈実施例21〉

実施例21では、被難燃樹脂としてPC89.5重量部及びゴム変性ポリスチレン(ポリブタジエン/ポリスチレン=10/90:重量比)(以下、HIPS樹脂と記す。)10重量部と、難燃剤として実施サンプル11を0.1重量部と、その他の難燃剤としてSIを0.2重量部と、ドリップ抑制剤としてPTFEを0.2重量部とを混合して難燃性樹脂前駆体を調製したこと以外は、上述した実施例17と同様にして短冊状の試験片を形成した。

〈実施例22〉

実施例22では、被難燃樹脂としてPC89.4重量部及びアクリロニトリル／スチレン共重合樹脂（アクリロニトリル／スチレン＝25／75：重量比）（以下、AS樹脂と記す。）10重量部と、難燃剤として実施サンプル10を0.2重量部と、その他の難燃剤であるSIを0.2重量部と、ドリップ抑制剤としてPTFEを0.2重量部とを混合して難燃性樹脂前駆体を調製したこと以外は、上述した実施例17と同様にして短冊状の試験片を形成した。

〈実施例23〉

実施例23では、被難燃樹脂としてPC84重量部及びポリエチレンテレフタレート（以下、PETと記す。）15重量部と、難燃剤として実施サンプル13を0.3重量部と、その他の難燃剤であるSIを0.4重量部と、ドリップ抑制剤としてPTFEを0.3重量部とを混合して難燃性樹脂前駆体を調製したこと以外は、上述した実施例17と同様にして短冊状の試験片を形成した。

〈実施例24〉

実施例24では、被難燃樹脂としてPC49重量部及びポリ乳酸（以下、PLAと記す。）50重量部と、難燃剤として実施サンプル14を0.2重量部と、その他の難燃剤であるSIを0.5重量部と、ドリップ抑制剤としてPTFEを0.3重量部とを混合して難燃性樹脂前駆体を調製したこと以外は、上述した実施例17と同様にして短冊状の試験片を形成した。

〈実施例25〉

実施例25では、被難燃樹脂としてABS99重量部と、難燃剤として実施サンプル11を0.5重量部と、その他の難燃剤であるSIを0.2重量部と、ドリップ抑制剤としてPTFEを0.3重量部とを混合して難燃性樹脂前駆体を調製したこと以外は、上述した実施例17と同様にして短冊状の試験片を形成した。

〈実施例26〉

実施例26では、被難燃樹脂としてPET99重量部と、難燃剤として実施サンプル13を0.5重量部と、その他の難燃剤であるSIを0.2重量部と、ドリップ抑制剤としてPTFEを0.3重量部とを混合して難燃性樹脂前駆体を調製したこと以外は、上述した実

実施例17と同様にして短冊状の試験片を形成した。

〈実施例27〉

実施例27では、被難燃樹脂としてPC99.8重量部と、難燃剤として実施サンプル15を0.1重量部と、ドリップ抑制剤としてPTFEを0.1重量部とを混合して難燃性樹脂前駆体を調製したこと以外は、上述した実施例17と同様にして短冊状の試験片を形成した。

〈比較例15〉

比較例15では、被難燃樹脂としてPC99.8重量部と、難燃剤として比較サンプル7を0.1重量部と、ドリップ抑制剤としてPTFEを0.1重量部とを混合して難燃性樹脂前駆体を調製したこと以外は、上述した実施例17と同様にして短冊状の試験片を形成した。

〈比較例16〉

比較例16では、被難燃樹脂としてPC99.8重量部と、難燃剤として比較サンプル8を0.1重量部と、ドリップ抑制剤としてPTFEを0.1重量部とを混合して難燃性樹脂前駆体を調製したこと以外は、上述した実施例17と同様にして短冊状の試験片を形成した。

〈比較例17〉

比較例17では、被難燃樹脂としてPC99.85重量部と、難燃剤として比較サンプル9を0.05重量部と、ドリップ抑制剤としてPTFEを0.1重量部とを混合して難燃性樹脂前駆体を調製したこと以外は、上述した実施例17と同様にして短冊状の試験片を形成した。

〈比較例18〉

比較例18では、被難燃樹脂としてPC83.8重量部及びABS樹脂15重量部と、難燃剤として比較サンプル9を0.5重量部と、その他の難燃剤であるSIを0.5重量部と、ドリップ抑制剤としてPTFEを0.2重量部とを混合して難燃性樹脂前駆体を調製したこと以外は、上述した実施例17と同様にして短冊状の試験片を形成した。

〈比較例19〉

比較例19では、被難燃樹脂としてPC89.5重量部及びHIPS樹脂10重量部と、

難燃剤として比較サンプル7を0.1重量部と、その他の難燃剤としてSIを0.2重量部と、ドリップ抑制剤としてPTFEを0.2重量部とを混合して難燃性樹脂前駆体を調製したこと以外は、上述した実施例17と同様にして短冊状の試験片を形成した。

〈比較例20〉

比較例20では、被難燃樹脂としてPC89.4重量部及びAS樹脂10重量部と、難燃剤として比較サンプル8を0.2重量部と、その他の難燃剤であるSIを0.2重量部と、ドリップ抑制剤としてPTFEを0.2重量部とを混合して難燃性樹脂前駆体を調製したこと以外は、上述した実施例17と同様にして短冊状の試験片を形成した。

〈比較例21〉

比較例21では、被難燃樹脂としてPC84重量部及びPET15重量部と、難燃剤として比較サンプル9を0.3重量部と、その他の難燃剤であるSIを0.4重量部と、ドリップ抑制剤としてPTFEを0.3重量部とを混合して難燃性樹脂前駆体を調製したこと以外は、上述した実施例17と同様にして短冊状の試験片を形成した。

〈比較例22〉

比較例22では、被難燃樹脂としてPC49重量部及びPLA50重量部と、難燃剤として比較サンプル7を0.2重量部と、その他の難燃剤であるSIを0.5重量部と、ドリップ抑制剤としてPTFEを0.3重量部とを混合して難燃性樹脂前駆体を調製したこと以外は、上述した実施例17と同様にして短冊状の試験片を形成した。

〈比較例23〉

比較例23では、被難燃樹脂としてABS99重量部と、難燃剤として比較サンプル8を0.5重量部と、その他の難燃剤であるSIを0.2重量部と、ドリップ抑制剤としてPTFEを0.3重量部とを混合して難燃性樹脂前駆体を調製したこと以外は、上述した実施例17と同様にして短冊状の試験片を形成した。

〈比較例24〉

比較例24では、被難燃樹脂としてPET99重量部と、難燃剤として比較サンプル9を0.5重量部と、その他の難燃剤であるSIを0.2重量部と、ドリップ抑制剤としてPTFEを0.3重量部とを混合して難燃性樹脂前駆体を調製したこと以外は、上述した実施例17と同様にして短冊状の試験片を形成した。

次に、得られた各実施例及び各比較例について、燃焼性試験と外観検査とを行った。

ここでの燃焼性試験は、UL94(アンダーライターズラボラトリー・サブジェクト94)のV-0、V-1、V-2規格に従って垂直燃焼試験を行った。具体的には、各実施例及び各比較例の試験片を各5個ずつ用意し、略垂直状に指示した短冊状試験片に対して下側からバーナ炎をあてて10秒間保ち、その後、バーナ炎を短冊状試験片から離す。炎が消えれば直ちにバーナ炎をさらに10秒間あてた後、バーナ炎を離す。このとき、1回目と2回目の接炎終了後の有炎燃焼持続時間、2回目の接炎終了後の有炎燃焼持続時間及び無炎燃焼持続時間の合計、5本全ての試験片の有炎燃焼時間の合計、燃焼滴下物の有無で判定する。そして、V-0規格は、1回目、2回目ともに10秒以内に、V-1、V-2規格は、1回目、2回目ともに30秒以内に有炎燃焼を終えたときである。また、2回目の有炎燃焼持続時間と無炎燃焼持続時間との合計がV-0規格は30秒以内、V-1及びV-2規格は60秒以内である。さらに、5本の試験片の有炎燃焼時間の合計がV-0規格は50秒以内、V-1及びV-2規格は250秒以内である。さらにまた、燃焼落下物は、V-2規格のみに許容される。すなわち、UL燃焼試験法(UL94)においては、V-0、V-1、V-2規格の順で難燃性が高くなる。

また、外観検査は、各実施例及び各比較例の試料片を80℃雰囲気下、湿度80%の恒温恒湿槽内に30日間曝した後に、試験片の外観を目視で確認し、変色が無かった場合は○印で示し、変色が生じた場合は×印で示した。

以下、表3に、各実施例及び各比較例における燃焼性試験と外観検査について評価した結果を示す。

[表3]

	被難燃樹脂 (重量%)					難燃剤			難燃剤 (IS) (重量%)	トリップ 抑制剤 (重量%)	燃焼性 試験 (UL94)	高温 貯蔵 後の 外観 検査
	PC	ABS	HIPS	AS	PET	PLA	種類	スルホン 酸基 導入率 (mol%)				
実施例 1 7	99.8	—	—	—	—	—	実施 sp10	8.0	0.1	0.1	V-0 規格/合格	○
実施例 1 8	99.85	—	—	—	—	—	実施 sp11	7.2	0.05	0.1	V-0 規格/合格	○
実施例 1 9	99.85	—	—	—	—	—	実施 sp14	0.1	0.05	0.1	V-0 規格/合格	○
実施例 2 0	83.8	15.0	—	—	—	—	実施 sp12	0.12	0.5	0.2	V-0 規格/合格	○
実施例 2 1	89.5	—	10.0	—	—	—	実施 sp11	2.0	0.1	0.2	V-0 規格/合格	○
実施例 2 2	89.4	—	—	10.0	—	—	実施 sp10	7.5	0.2	0.2	V-0 規格/合格	○
実施例 2 3	84.0	—	—	—	15.0	—	実施 sp13	—	0.3	0.3	V-0 規格/合格	○
実施例 2 4	49.0	—	—	—	—	50.0	実施 sp14	—	0.2	0.3	V-1 規格/合格	○
実施例 2 5	—	99.0	—	—	—	—	実施 sp11	—	0.5	0.2	V-2 規格/合格	○
実施例 2 6	—	—	—	—	99.0	—	実施 sp13	—	0.5	0.2	V-2 規格/合格	○
実施例 2 7	99.8	—	—	—	—	—	実施 sp15	—	0.1	0.1	V-0 規格/合格	○
比較例 1 5	99.8	—	—	—	—	—	比較 sp17	65	0.1	0.1	V-0 規格/不合格	○
比較例 1 6	99.8	—	—	—	—	—	比較 sp18	99	0.1	0.1	V-1 規格/不合格	○
比較例 1 7	99.85	—	—	—	—	—	比較 sp19	36	0.05	0.1	V-1 規格/不合格	×
比較例 1 8	83.8	15.0	—	—	—	—	比較 sp9	—	0.5	0.2	V-1 規格/不合格	×
比較例 1 9	89.5	—	10.0	—	—	—	比較 sp7	—	0.1	0.2	V-0 規格/不合格	○
比較例 2 0	89.4	—	—	10.0	—	—	比較 sp8	—	0.2	0.2	V-2 規格/不合格	○
比較例 2 1	84.0	—	—	—	15.0	—	比較 sp9	—	0.3	0.3	V-1 規格/不合格	×
比較例 2 2	49.0	—	—	—	—	50.0	比較 sp7	—	0.2	0.5	V-1 規格/不合格	○
比較例 2 3	—	99.0	—	—	—	—	比較 sp8	—	0.5	0.2	V-2 規格/不合格	○
比較例 2 4	—	—	—	—	99.0	—	比較 sp9	—	0.5	0.2	V-2 規格/不合格	×

表3に示す評価結果から、芳香族ポリマーに対するスルホン酸基の導入率が0.1モル%～8モル%の範囲で難燃剤を含有する実施例17～実施例19、及び実施例27は、芳香族ポリマーに対するスルホン酸基の導入率が36モル%～95モル%の範

囲で難燃剤を含有する比較例15ー比較例17に比べ、難燃性が高められていることがわかる。

比較例15ー比較例17では、燃え易いものと燃えにくいものとが発生し、結果として実施例17ー実施例19、及び実施例27より難燃性の劣ったものしか得られなかった。

また、表3に示す評価結果から、難燃剤として比較サンプル9を含有する比較例17、18、21、24では、高温高湿下に曝すことで難燃性樹脂組成物中に微小な吸湿物の斑点が発生し、外観不良となった。

比較例17、18、21、24では、スルホン化剤として水分が90重量%の濃硫酸を用いた比較サンプル9にはスルホン酸基の他に、水分を吸収し易いアミド基やカルボキシル基等が導入されてしまい、このようなアミド基やカルボキシル基等が含有された比較サンプル9を難燃剤として使用したために、水分を吸収し易くなる。

さらに、表3に示す評価結果から、実施例20ー実施例27は、比較例18ー比較例24に比べ、難燃性が高められていることがわかる。

実施例20ー実施例27では、芳香族ポリマーに含有されるスルホン酸基の導入率を低くされた難燃剤を用いることで、難燃剤と被難燃樹脂との相溶性が向上されたことにより、難燃性が適切に付与された難燃性樹脂組成物となる。

さらにまた、表3に示す評価結果から、各実施例は、難燃剤を被難燃樹脂に少量加えることで難燃性が効果的に付与されていることがわかる。

以上ことから、難燃性樹脂組成物を作製するに際して、スルホン酸基が0.1モル%ー8モル%の範囲で導入された芳香族ポリマーを難燃剤として用いることは、難燃性が適切に付与され、長期保存されても外観不良が生じることのない優れた難燃性樹脂組成物を得る上で大変重要であることがわかる。

なお、本発明は、図面を参照して説明した上述の実施例に限定されるものではなく、添付の請求の範囲及びその主旨を逸脱することなく、様々な変更、置換又はその同等のものを行うことができることは当業者にとって明らかである。

請求の範囲

- [1] 1. 樹脂組成物に含有させることで当該樹脂組成物に難燃性を付与する難燃剤において、
- 少なくともアクリロニトリルとスチレンとが含有されたアクリロニトリルスチレン系ポリマーを有し、このアクリロニトリルスチレン系ポリマーを水分が3重量%未満のスルホン化剤でスルホン化処理することにより、上記アクリロニトリルスチレン系ポリマーにスルホン酸基及び／又はスルホン酸塩基が導入されていることを特徴とする難燃剤。
- [2] 2. 上記スルホン酸基及び／又はスルホン酸塩基の硫黄成分が0.001重量%～16重量%の範囲で含有されていることを特徴とする請求の範囲第1項記載の難燃剤。
- [3] 3. 上記スルホン化剤は、無水硫酸、発煙硫酸、クロルスルホン酸、ポリアルキルベンゼンスルホン酸のうちの何れか一種以上であることを特徴とする請求の範囲第1項記載の難燃剤。
- [4] 4. 上記アクリロニトリルスチレン系ポリマーは、所定の目的で製造及び／又は使用された樹脂回収物であることを特徴とする請求の範囲第1項記載の難燃剤。
- [5] 5. 樹脂組成物に難燃剤が含有されることで難燃性が付与された難燃性樹脂組成物において、
- 上記難燃剤は、少なくともアクリロニトリルとスチレンとが含有されたアクリロニトリルスチレン系ポリマーを有し、このアクリロニトリルスチレン系ポリマーを水分が3重量%未満のスルホン化剤でスルホン化処理することにより、上記アクリロニトリルスチレン系ポリマーにスルホン酸基及び／又はスルホン酸塩基が導入されていることを特徴とする難燃性樹脂組成物。
- [6] 6. 上記難燃剤は、上記スルホン酸基及び／又はスルホン酸塩基の硫黄成分が0.001重量%～16重量%の範囲で含有されていることを特徴とする請求の範囲第5項記載の難燃性樹脂組成物。
- [7] 7. 上記スルホン化剤は、無水硫酸、発煙硫酸、クロルスルホン酸、ポリアルキルベンゼンスルホン酸のうちの何れか一種以上であることを特徴とする請求の範囲第5項記載の難燃性樹脂組成物。
- [8] 8. 上記樹脂組成物は、ポリカーボネート、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン共重

合体、ポリスチレン、アクリロニトリルスチレン共重合体、ポリ塩化ビニル、ポリフェニレンオキシド、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリスルホン、熱可塑性エラストマー、ポリブタジエン、ポリイソプレン、アクリロニトリル-ブタジエンラバー、ナイロンのうちの何れか1種類以上を3重量%以上含有していることを特徴とする請求の範囲第5項記載の難燃性樹脂組成物。

- [9] 9. 上記樹脂組成物及び／又は上記アクリロニトリルスチレン系ポリマーは、所定の目的で製造及び／又は使用された樹脂回収物であることを特徴とする請求の範囲第5項記載の難燃性樹脂組成物。
- [10] 10. ドリップ抑制剤として、フルオロオレフィン樹脂が含有されていることを特徴とする請求の範囲第5項記載の難燃性樹脂組成物。
- [11] 11. 樹脂組成物に含有させることで当該樹脂組成物に難燃性を付与する難燃剤の製造方法であって、
少なくともアクリロニトリルとスチレンとが含有されたアクリロニトリルスチレン系ポリマーを水分が3重量%未満のスルホン化剤でスルホン化処理することにより、上記アクリロニトリルスチレン系ポリマーにスルホン酸基及び／又はスルホン酸塩基を導入させることを特徴とする難燃剤の製造方法。
- [12] 12. 上記スルホン化剤として、無水硫酸、発煙硫酸、クロルスルホン酸、ポリアルキルベンゼンスルホン酸のうちの何れか一種以上を用いることを特徴とする請求の範囲第11項記載の難燃剤の製造方法。
- [13] 13. 上記アクリロニトリルスチレン系ポリマーとして、所定の目的で製造及び／又は使用された樹脂回収物を用いることを特徴とする請求の範囲第11項記載の難燃剤の製造方法。
- [14] 14. 樹脂組成物に含有させることで当該樹脂組成物に難燃性を付与する難燃剤の製造方法であって、
少なくともアクリロニトリルとスチレンとが含有する粉末状のアクリロニトリルスチレン系ポリマーをSO₃ガスと反応させてスルホン化処理することにより、上記アクリロニトリルスチレン系ポリマーにスルホン酸基及び／又はスルホン酸塩基を導入させることを特徴とする難燃剤の製造方法。

- [15] 15. 樹脂組成物に含有させることで当該樹脂組成物に難燃性を付与する難燃剤において、
- 芳香族骨格を有するモノマー単位を1モル%～100モル%の範囲で含有し、且つ重量平均分子量が25000～10000000の範囲にされた芳香族ポリマーにスルホン酸基及び／又はスルホン酸塩基が導入され、
- 上記スルホン酸基及び／又はスルホン酸塩基の硫黄成分が0.001重量%～20重量%の範囲にされていることを特徴とする難燃剤。
- [16] 16. 上記芳香族ポリマーは、側鎖に芳香族骨格を有しており、少なくともポリスチレン、スチレン-ブタジエン共重合体(ハイインパクトポリスチレン)、アクリロニトリル-スチレン共重合体、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン共重合体、アクリロニトリル-塩素化ポリエチレン-スチレン樹脂、アクリロニトリル-スチレン-アクリレート共重合体、アクリロニトリル-エチレンプロピレンゴム-スチレン共重合体、アクリロニトリル-エチレン-プロピレン-ジエン-スチレン樹脂のうちの何れか一種若しくは複数種を含有していることを特徴とする請求の範囲第15項記載の難燃剤。
- [17] 17. 上記芳香族ポリマーは、主鎖に芳香族骨格を有しており、少なくともポリカーボネート、ポリフェニレンオキシド、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリスルホンのうちの何れか一種若しくは複数種を含有していることを特徴とする請求の範囲第15項記載の難燃剤。
- [18] 18. 上記芳香族ポリマーは、水分が3重量%未満のスルホン化剤でスルホン化処理されることにより、上記スルホン酸基及び／又はスルホン酸塩基が導入されていることを特徴とする請求の範囲第15項記載の難燃剤。
- [19] 19. 上記スルホン化剤は、無水硫酸、発煙硫酸、クロルスルホン酸、ポリアルキルベンゼンスルホン酸のうちの何れか一種以上であることを特徴とする請求の範囲第18項記載の難燃剤。
- [20] 20. 上記芳香族ポリマーは、所定の目的で製造及び／又は使用された樹脂回収物であることを特徴とする請求の範囲第15項記載の難燃剤。
- [21] 21. 樹脂組成物に難燃剤が含有されることで難燃性が付与された難燃性樹脂組成物において、上記難燃剤は、芳香族骨格を有するモノマー単位を1モル%～100

モル%の範囲で含有し、且つ重量平均分子量が25000～10000000の範囲にされた芳香族ポリマーにスルホン酸基及び／又はスルホン酸塩基が導入され、

上記スルホン酸基及び／又はスルホン酸塩基の硫黄成分が0.001重量%～20重量%の範囲にされていることを特徴とする難燃性樹脂組成物。

[22] 22. 上記難燃剤は、当該難燃性樹脂組成物中に0.001重量%～30重量%の範囲で含有されていることを特徴とする請求の範囲第21項記載の難燃性樹脂組成物。

[23] 23. 上記芳香族ポリマーは、側鎖に芳香族骨格を有しており、少なくともポリスチレン、スチレン-ブタジエン共重合体(ハイインパクトポリスチレン)、アクリロニトリル-スチレン共重合体、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン共重合体、アクリロニトリル-塩素化ポリエチレン-スチレン樹脂、アクリロニトリル-スチレン-アクリレート共重合体、アクリロニトリル-エチレンプロピレンゴム-スチレン共重合体、アクリロニトリル-エチレン-プロピレン-ジエン-スチレン樹脂のうちの何れか一種若しくは複数種を含有していることを特徴とする請求の範囲第21項記載の難燃性樹脂組成物。

[24] 24. 上記芳香族ポリマーは、主鎖に芳香族骨格を有しており、少なくともポリカーボネート、ポリフェニレンオキシド、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリスルホンのうちの何れか一種若しくは複数種を含有していることを特徴とする請求の範囲第21項記載の難燃性樹脂組成物。

[25] 25. 上記芳香族ポリマーは、水分が3重量%未満のスルホン化剤でスルホン化処理されることにより、上記スルホン酸基及び／又はスルホン酸塩基が導入されていることを特徴とする請求の範囲第21項記載の難燃性樹脂組成物。

[26] 26. 上記スルホン化剤は、無水硫酸、発煙硫酸、クロルスルホン酸、ポリアルキルベンゼンスルホン酸のうちの何れか一種以上であることを特徴とする請求の範囲第25項記載の難燃性樹脂組成物。

[27] 27. 上記樹脂組成物は、ポリカーボネート、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン共重合体、ポリスチレン、アクリロニトリル-スチレン共重合体、ポリ塩化ビニル、ポリフェニレンオキシド、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリスルホン、熱可塑性エラストマー、ポリブタジエン、ポリイソプレン、アクリロニトリル-ブタジエンラバー、ナイロンのうちの何れか1種類以上を5重量%以上含有していることを特徴と

する請求の範囲第21項記載の難燃性樹脂組成物。

- [28] 28. 上記樹脂組成物及び／又は上記芳香族ポリマーは、所定の目的で製造及び／又は使用された樹脂回収物であることを特徴とする請求の範囲第21項記載の難燃性樹脂組成物。
- [29] 29. ドリップ抑制剤として、フルオロオレフィン樹脂が含有されていることを特徴とする請求の範囲第21項記載の難燃性樹脂組成物。
- [30] 30. 樹脂組成物に含有させることで当該樹脂組成物に難燃性を付与する難燃剤において、
芳香族骨格を有するモノマー単位を1モル％～100モル％の範囲で含有する芳香族ポリマーを有し、この芳香族ポリマーにスルホン酸基及び／又はスルホン酸塩基が0.01モル％～14.9モル％の範囲で導入されていることを特徴とする難燃剤。
- [31] 31. 上記芳香族ポリマーは、側鎖に芳香族骨格を有しており、少なくともポリスチレン、スチレン-ブタジエン共重合体(ハイインパクトポリスチレン)、アクリロニトリル-スチレン共重合体、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン共重合体、アクリロニトリル-塩素化ポリエチレン-スチレン樹脂、アクリロニトリル-スチレン-アクリレート共重合体、アクリロニトリル-エチレンプロピレンゴム-スチレン共重合体、アクリロニトリル-エチレン-プロピレン-ジエン-スチレン樹脂のうちの何れか一種若しくは複数種を含有していることを特徴とする請求の範囲第30項記載の難燃剤。
- [32] 32. 上記芳香族ポリマーは、重量平均分子量が10000～10000000であることを特徴とする請求の範囲第31項記載の難燃剤。
- [33] 33. 上記芳香族ポリマーは、主鎖に芳香族骨格を有しており、少なくともポリカーボネート、ポリフェニレンオキシド、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリスルホンのうちの何れか一種若しくは複数種を含有していることを特徴とする請求の範囲第30項記載の難燃剤。
- [34] 34. 上記芳香族ポリマーは、水分が3重量％未満のスルホン化剤でスルホン化処理されることにより、上記スルホン酸及び／又はスルホン酸塩基が導入されていることを特徴とする請求の範囲第30項記載の難燃剤。
- [35] 35. 上記スルホン化剤は、無水硫酸、発煙硫酸、クロルスルホン酸、ポリアルキルベ

ンゼンスルホン酸のうちの何れか一種以上であることを特徴とする請求の範囲第34項記載の難燃剤。

- [36] 36. 上記芳香族ポリマーは、所定の目的で製造及び／又は使用された樹脂回収物であることを特徴とする請求の範囲第30項記載の難燃剤。

- [37] 37. 樹脂組成物に難燃剤が含有されることで難燃性が付与された難燃性樹脂組成物において、

上記難燃剤は、芳香族骨格を有するモノマー単位を1モル％～100モル％の範囲で含有する芳香族ポリマーを有し、この芳香族ポリマーにスルホン酸基及び／又はスルホン酸塩基が0.01モル％～14.9モル％の範囲で導入されていることを特徴とする難燃性樹脂組成物。

- [38] 38. 上記芳香族ポリマーは、側鎖に芳香族骨格を有しており、少なくともポリスチレン、スチレン-ブタジエン共重合体(ハイインパクトポリスチレン)、アクリロニトリル-スチレン共重合体、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン共重合体、アクリロニトリル-塩素化ポリエチレン-スチレン樹脂、アクリロニトリル-スチレン-アクリレート共重合体、アクリロニトリル-エチレンプロピレンゴム-スチレン共重合体、アクリロニトリル-エチレン-プロピレン-ジエン-スチレン樹脂のうちの何れか一種若しくは複数種を含有していることを特徴とする請求の範囲第37項記載の難燃性樹脂組成物。

- [39] 39. 上記芳香族ポリマーは、重量平均分子量が10000～10000000であることを特徴とする請求の範囲第38項記載の難燃性樹脂組成物。

- [40] 40. 上記芳香族ポリマーは、主鎖に芳香族骨格を有しており、少なくともポリカーボネート、ポリフェニレンオキシド、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリスルホンのうちの何れか一種若しくは複数種を含有していることを特徴とする請求の範囲第37項記載の難燃性樹脂組成物。

- [41] 41. 上記芳香族ポリマーは、水分が3重量％未満のスルホン化剤でスルホン化処理されることにより、上記スルホン酸及び／又はスルホン酸塩基が導入されていることを特徴とする請求の範囲第37項記載の難燃性樹脂組成物。

- [42] 42. 上記スルホン化剤は、無水硫酸、発煙硫酸、クロルスルホン酸、ポリアルキルベンゼンスルホン酸のうちの何れか一種以上であることを特徴とする請求の範囲第41

項記載の難燃性樹脂組成物。

- [43] 43. 上記樹脂組成物は、ポリカーボネート、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン共重合体、ポリスチレン、アクリロニトリル-スチレン共重合体、ポリ塩化ビニル、ポリフェニレンオキシド、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンブチレート、ポリスルホン、熱可塑性エラストマー、ポリブタジエン、ポリイソプレン、アクリロニトリル-ブタジエンラバー、ナイロンのうちの何れか1種類以上を5重量%以上含有していることを特徴とする請求の範囲第37項記載の難燃性樹脂組成物。
- [44] 44. 上記樹脂組成物及び／又は上記芳香族ポリマーは、所定の目的で製造及び／又は使用された樹脂回収物であることを特徴とする請求の範囲第37項記載の難燃性樹脂組成物。
- [45] 45. ドリップ抑制剤として、フルオロオレフィン樹脂が含有されていることを特徴とする請求の範囲第37項記載の難燃性樹脂組成物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/004830

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C08L25/12, 27/12, 33/20, 101/00, C09K21/14

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C08L25/12, 27/12, 33/20, 101/00, C09K21/14

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2005	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI/L

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2002-226697 A (Idemitsu Petrochemical Co., Ltd.), 14 August, 2002 (14.08.02), Claims; Par. Nos. [0023] to [0029], [0049] & WO 2002/059205 A1	1-16, 18-23, 25-32, 34-39, 41-45 17, 24, 33, 40
A		
X	JP 2002-212409 A (Idemitsu Petrochemical Co., Ltd.), 31 July, 2002 (31.07.02), Claims; Par. Nos. [0016] to [0024] & WO 2002/055604 A1	1-16, 18-23, 25-32, 34-39, 41-45 17, 24, 33, 40
A		



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

25 May, 2005 (25.05.05)

Date of mailing of the international search report

14 June, 2005 (14.06.05)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/004830

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 11-172063 A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), 29 June, 1999 (29.06.99), Claims; Par. Nos. [0011] to [0018], [0087] (Family: none)	15, 16, 18-23, 25-32, 34-39, 41-45 1-14, 17, 24, 33, 40
Y A	JP 2003-064229 A (Lion Corp.), 05 March, 2003 (05.03.03), Claims; Par. Nos. [0012] to [0015], [0020] (Family: none)	1-16, 18-23, 25-32, 34-39, 41-45 17, 24, 33, 40
X Y A	JP 62-070420 A (GENERAL ELECTRIC CO.), 31 March, 1987 (31.03.87), Claims; page 5, upper right column & EP 0213466 A	15, 17-22, 24-28, 30, 32-37, 39-44 29, 45 1-14, 16, 23, 31, 38
X Y A	JP 04-077550 A (Teijin Ltd.), 11 March, 1992 (11.03.92), Claims (Family: none)	21, 22, 24-28, 37, 39-44 29, 45 1-20, 23, 30-36, 38
X Y A	JP 56-110722 A (Toray Industries, Inc.), 02 September, 1981 (02.09.81), Claims (Family: none)	21, 22, 24-28, 37, 39-44 29, 45 1-20, 23, 30-36, 38

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/004830

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

The matter common to a group of inventions of claims 1-14 and a group of inventions of claims 15-45 resides in containing as the flame retardant an acrylonitrile/styrene polymer having sulfonic acid groups and/or sulfonate salt groups introduced thereinto.

As a result of prior art search, however, this polymer is not novel as disclosed in Document JP 2002-226697 A (Idemitsu Petrochemical Co., Ltd.) 14, August, 2002 (14.08.02), Par. Nos. [0023] to [0029], [0049].

Therefore, the polymer is still at the level of prior art and is thus not a special technical feature.

(continued to extra sheet)

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☒ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/004830

Continuation of Box No.III of continuation of first sheet (2)

Such being the case, no technical relationship within the meaning of PCT Rule 13 is found, and it is evident that the two groups of inventions do not satisfy the requirement of unity of invention.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
Int.Cl.⁷ C08L25/12, 27/12, 33/20, 101/00, C09K21/14

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ C08L25/12, 27/12, 33/20, 101/00, C09K21/14

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2005年
日本国実用新案登録公報	1996-2005年
日本国登録実用新案公報	1994-2005年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI/L

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 2002-226697 A (出光石油化学株式会社) 2002.08.14, 【特許請求の範囲】、【0023】～【0029】、【0049】 & WO 2002/059205 A1	1-16, 18-23, 25-32, 34-39, 41-45
A		17, 24, 33, 40
X	JP 2002-212409 A (出光石油化学株式会社) 2002.07.31, 【特許請求の範囲】、【0016】～【0024】 & WO 2002/055604 A1	1-16, 18-23, 25-32, 34-39, 41-45
A		17, 24, 33, 40

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

25.05.2005

国際調査報告の発送日

14.6.2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

富士 良宏

4J

3236

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X A	JP 11-172063 A (旭化成工業株式会社) 1999. 06. 29, 【特許請求の範囲】、【0011】～【0018】 , 【0087】 (ファミリーなし)	15, 16, 18-23, 25-32, 34-39, 41-45 1-14, 17, 24, 3 3, 40
Y A	JP 2003-064229 A (ライオン株式会社) 2003. 03. 05, 【特許請求の範囲】、【0012】～【0015】 , 【0020】 (ファミリーなし)	1-16, 18-23, 25-32, 34-39, 41-45 17, 24, 33, 40
X Y A	JP 62-070420 A (ゼネラルエレクトリック・カンパニイ) 1987. 03. 31, 【特許請求の範囲】、第5頁右上欄 & EP 0213466 A	15, 17-22, 24- 28, 30, 32-37, 39-44 29, 45 1-14, 16, 23, 31, 38
X Y A	JP 04-077550 A (帝人化成株式会社) 1992. 03. 11, 【特許請求の範囲】 (ファミリーなし)	21, 22, 24-28, 37, 39-44 29, 45 1-20, 23, 30-36, 38
X Y A	JP 56-110722 A (東レ株式会社) 1981. 09. 02, 【特許請求の範囲】 (ファミリーなし)	21, 22, 24-28, 37, 39-44 29, 45 1-20, 23, 30-36, 38

第Ⅱ欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第1ページの2の続き）

法第8条第3項（PCT17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求の範囲 _____ は、この国際調査機関が調査することを要しない対象に係るものである。つまり、
2. ☐ 請求の範囲 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求の範囲 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第Ⅲ欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるとこの国際調査機関は認めた。

請求の範囲1～14に係る発明と請求の範囲15～45に係る発明との共通事項は、スルホン基及び／又はスルホン酸塩基が導入されたアクリロニトリルースチレン系ポリマーを有する難燃剤を含有するものである点である。

しかしながら、先行技術文献調査の結果、当該ポリマーは文献JP2002-226697A（出光石油化学株式会社）2002.08.14,【0023】～【0029】、【0049】に開示されており、新規でないことが明らかとなった。

したがって、当該ポリマーは先行技術の域を出ないから、特別な技術的特徴ではない。

そうすると、PCT規則13の意味における技術的な関連を見いだすことができないから、請求項1～14に係る発明と請求の範囲15～45に係る発明とは発明の単一性の要件を満たしていないことが明らかである。

1. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. ☒ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあった。
- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがなかった。